4/10/16

– RETICOLI CRISTALLINI –

I solidi hanno tipicamente una struttura cristallina che si vede a livello microscopico: gli atomi sono disposti in maniera regolare, dunque nello studio dei solidi sono presenti simmetrie da sfruttare. Infatti, le simmetrie del problema si riflettono in simmetrie dello spettro dell'hamiltoniana.

RETICOLO DI BRAVAIS Specifica la disposizione periodica delle unità che costituiscono un cristallo.
Riguarda solo la struttura geometrica, l'unità in questione può essere qualsiasi cosa.

Due definizioni equivalenti:

1. È un reticolo infinito di punti discreti che appare sempre lo stesso qualsiasi sia il punto da cui lo si osserva
2. È il reticolo formato da tutti i punti in cui il vettore posizione è:

$$\underline{R} = n_1\underline{a}_1 + n_2\underline{a}_2 + n_3\underline{a}_3$$

con:
- $\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3$ = tre vettori qualsiasi non tutti sullo stesso piano
- n_1, n_2, n_3 = numeri interi → VETTORI PRIMITIVI: generano il reticolo

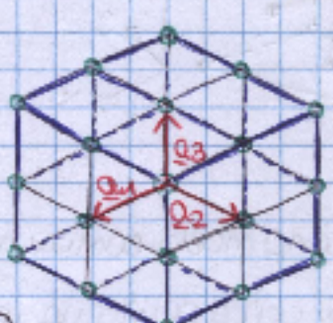
Dato un reticolo e un punto qualsiasi di questo, tutti i punti a lui più vicini si dicono PRIMI VICINI. Ogni punto del reticolo ha lo stesso numero di primi vicini:

COORDINAZIONE ≡ # PRIMI VICINI

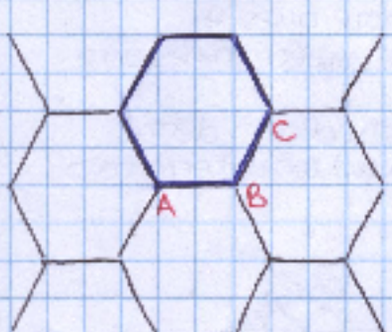
- ESEMPIO: RETICOLO CUBICO SEMPLICE (SC)

SC: # COORDINAZIONE = 6

È generato da 3 vettori primitivi di uguale lunghezza, tutti perpendicolari tra loro.



È importante, per quanto riguarda la definizione (1), che non solo la disposizione appaia allo stesso modo, ma anche l'orientamento:



ad esempio, nell'honeycomb, il reticolo è lo stesso guardando da A o da C, ma è ruotato di π se guardato da B.

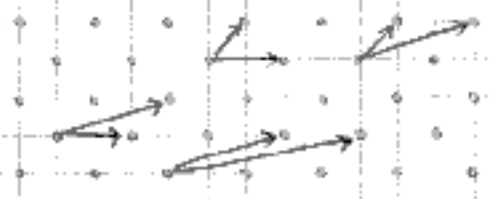
↳ NON è un reticolo di Bravais

Sempre per la definizione (1), un BL deve avere estensione infinita, mentre i cristalli hanno una dimensione finita.

- Se la maggior parte dei punti del reticolo è molto distante dal bordo, l'approssimazione di reticolo infinito è valida
- Se invece gli effetti di superficie diventano importanti, occorre pensare →

che il cristallo fisico occupa solo una parte del reticolo infinito.

Per un dato reticolo, il set di vettori primitivi non è unico, ma esistono infinite scelte non equivalenti:



Inoltre, non sempre è facile riconoscere quali siano i vettori primitivi, e se ce ne sono.

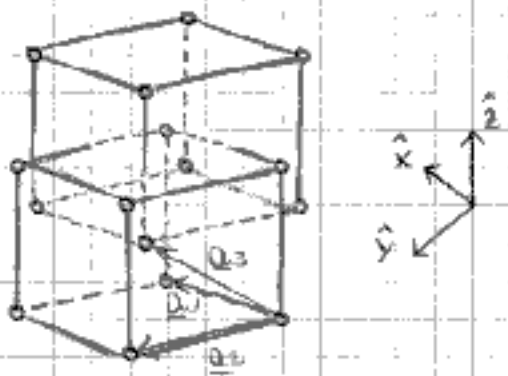
- ESEMPIO: RETICOLO CUBICO A CORPO CENTRATO (BCC)

BCC: # COORDINAZIONE = 8

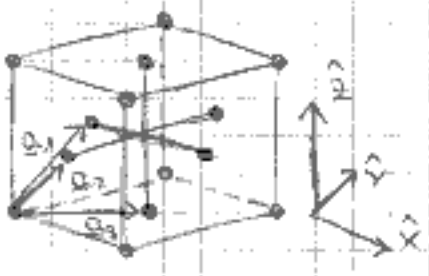
Differisce dal cubico semplice per l'aggiunta di un punto al centro di ciascun cubetto:

$$\begin{cases} \underline{a}_1 = a\hat{x} \\ \underline{a}_2 = a\hat{y} \\ \underline{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z}) \end{cases}$$

È un BL.



- ESEMPIO: RETICOLO CUBICO A FACCE CENTRATE (FCC)



FCC: # COORDINAZIONE = 12

Si costruisce a partire dall'SC aggiungendo un punto al centro di ogni faccia.

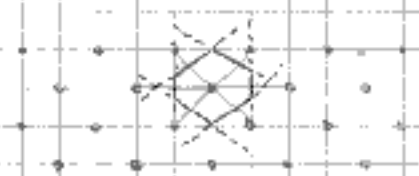
$$\begin{cases} \underline{a}_1 = \frac{a}{2}(\hat{y}+\hat{z}) \\ \underline{a}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{z}) \end{cases} \qquad \underline{a}_3 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y})$$

FCC e BCC sono molto comuni nei solidi cristallini.

Si definisce CELLA PRIMITIVA il volumetto di spazio che racchiude un solo punto del reticolo, tale che, se ripetuta in tutte le direzioni, ricopre tutto lo spazio senza sovrapposizioni e senza lasciare buchi.

Ci sono diverse possibili scelte di cella primitiva, ma non sempre queste riproducono le proprietà di simmetria del reticolo: a volte è invece necessario che la riproduca.
La scelta che preserva le proprietà di simmetria (tutte) del reticolo è detta "CELLA DI WIGNER SEITZ": è la regione di spazio più vicina ad un determinato punto rispetto agli altri.

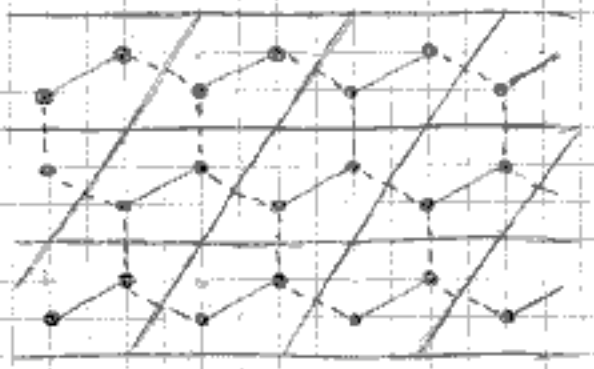
↳ può essere costruita disegnando le linee che connettono i primi vicini, i secondi, etc... tagliando queste linee con dei piani e selezionando il più piccolo volume racchiuso da questi.



▶ RETICOLO CON BASE: Si può descrivere un cristallo fornendo il BL sottostante e specificando la posizione di atomi e molecole all'interno delle celle primitive. La struttura cristallina non è altro che la ripetizione di copie identiche di una stessa unità, detta BASE, e localizzate nei punti del reticolo

La base NON è necessariamente costituita da un atomo o da una molecola, ma può essere formata da insieme di questi.

• ESEMPIO: HONEYCOMB non è un BL, ma può essere pensato come un reticolo triangolare con una base a due punti.



Si può anche descrivere una stessa reticolo di Bravais come un reticolo con base, semplicemente cambiando la scelta della cella primitiva:

- BCC: cubico con base a due punti
- FCC: cubico con base a 4 punti
- DIAMANTE: ha una struttura reticolare che può essere interpretata come un FCC con base a 2 punti. Di per sé, altrimenti non formerebbe un BL ⇒ le carbonio si organizza in orbitali ibridi SP_3

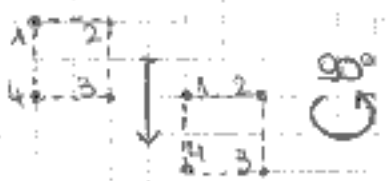
▶ CLASSIFICAZIONE DEI RETICOLI: Dal punto di vista delle simmetrie, un reticolo è caratterizzato specificando tutte le operazioni rigide che riportano il reticolo in se stesso (traslazioni, rotazioni, riflessioni e inversioni). Una qualsiasi operazione di simmetria può essere vista come una combinazione di:

- traslazione lungo un vettore del reticolo
- rotazione attorno a un punto fissato del reticolo

• ESEMPIO: rotazione di 90° di un reticolo cubico semplice NON è una rotazione che lascia un punto fisso

La rotazione è attorno a P

Nonostante ciò, la posso scomporre come traslazione + rotazione di 90° che lascia un punto fisso:



La rotazione è attorno a 1 che quindi rimane fisso.
Gli stati iniziali e finali coincidono.

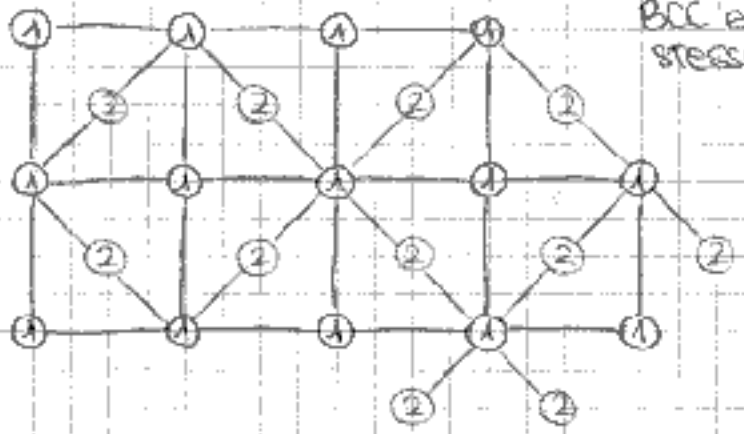
Si chiama GRUPPO PUNTUALE l'insieme di operazioni che lascia fissato un punto del reticolo.

Esistono 7 diversi gruppi puntuali e qualsiasi cristallo appartiene ad uno di essi. Se invece non ci restringiamo alle operazioni puntuali e consideriamo tutte le possibili simmetrie dei reticoli, si vede che la classificazione avviene in 14 gruppi diversi.

Due gruppi puntuali sono identici se hanno proprio le stesse operazioni di simmetria, cioè se sono un isomorfismo.

Le sette classi delle operazioni di gruppo puntuale sono:

1) RETICOLO CUBICO (3) ↦ gruppo formato da cubica semplice, FCC e BCC. È identico al gruppo ottaedrico.



BCC e FCC sono in qualche modo la stessa cosa nel caso (2)

Il tetraedro a corpo centrato e quello a facce centrate sono uguali, cambia solo il modo in cui osservo la base

2) RETICOLO TETRAEDRICO (2) ↦ ha meno operazioni di un cubico. Si ottiene schiacciando un cubo sulle due facce opposte trasformandolo così in un prisma rettangolare a base quadrata. Ne esistono 2: il tetraedrico semplice (ottenuto dal cubico semplice) e il tetraedrico centrato (ottenuto da FCC o BCC equivalentemente)

3) RETICOLO ORTOROMBICO (4) ↦ deformo anche le altre due facce del cubo, perdendo simmetria, perdendo così la base quadrata. Ne esistono 4: ortorombico semplice, a base centrata, a corpo centrato e a facce centrate.

4) RETICOLO MONOCLINO (2) ↦ semplice o centrato, ha la forma di un parallelogramma

5) RETICOLO TRICLINO (1) ↦ ha solo la simmetria richiesta dalla definizione stessa di BL

6) RETICOLO TRIGONALE (1) ↦ lo ottengo stirando un cubo lungo la diagonale

7) RETICOLO ESAGONALE (1)

In un reticolo di Bravais, tutti i punti sono equivalenti. Questo, perché sia vero, necessita che il BL sia infinito.

↳ Se il cristallo è sufficientemente grande, si sfrutta il modello ideale di cristallo infinito.

↳ Se gli effetti di superficie sono rilevanti, la natura di BL è ancora valida, ma bisogna pensare al cristallo reale come se corrispondesse al riempire solo una porzione del BL ideale.

6/10/16

RETICOLO RECIPROCO È il set di vettori d'onda $\underline{K}$ che producono onde piane con la periodicità del reticolo stesso.

- Se $\underline{R}$ è un vettore del reticolo di Bravais, un vettore $\underline{K}$ del reciproco è definito come:

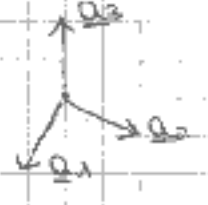
$$e^{i\underline{K}(\underline{r}+\underline{R})} = e^{i\underline{K}\underline{r}} \quad \text{(periodicità)}$$

cioè: $e^{i\underline{K}\underline{R}} = 1$ per tutti gli $\underline{R}$ del BL.

Visto un reticolo col reciproco, il BL che lo determina è il RETICOLO DIRETTO.

Si può dimostrare che un reticolo reciproco così definito è esso stesso un reticolo di Bravais:

$\{\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3\}$ = set di vettori primitivi del reticolo diretto



dimostriamo che il reticolo reciproco può essere generato dal set di vettori primitivi $\{\underline{b}_1, \underline{b}_2, \underline{b}_3\}$

- definiti come:

$$\begin{cases} \underline{b}_1 = 2\pi \dfrac{\underline{a}_2 \wedge \underline{a}_3}{\underline{a}_1 (\underline{a}_2 \wedge \underline{a}_3)} \\ \underline{b}_2 = 2\pi \dfrac{\underline{a}_3 \wedge \underline{a}_1}{\underline{a}_1 (\underline{a}_2 \wedge \underline{a}_3)} \end{cases} \qquad \underline{b}_3 = 2\pi \frac{\underline{a}_1 \wedge \underline{a}_2}{\underline{a}_1 (\underline{a}_2 \wedge \underline{a}_3)}$$

(ricordo che: $\underline{a}_i \cdot \underline{b}_j = \delta_{ij} \cdot 2\pi$)

Se il set sopra definito genera il reticolo reciproco, possiamo esprimere un vettore $\underline{K}$ di questo come:

$$\underline{K} = K_1\underline{b}_1 + K_2\underline{b}_2 + K_3\underline{b}_3$$

- Abbiamo visto che un vettore nel diretto è: $\underline{R} = n_1\underline{a}_1 + n_2\underline{a}_2 + n_3\underline{a}_3$

Facendo il prodotto scalare $\underline{K} \cdot \underline{R}$ e sfruttando la relazione tra gli $\underline{a}_i$ e $\underline{b}_j$, otteniamo:

$$\underline{K} \cdot \underline{R} = 2\pi (K_1 n_1 + K_2 n_2 + K_3 n_3) = \underbrace{2n\pi}_{\text{def. di reciproco}}$$

Da qui:

$$n = K_1 n_1 + K_2 n_2 + K_3 n_3$$

cioè, per qualsiasi scelta di n_1, n_2, n_3 interi, il prodotto con $K_1 K_2 K_3$ deve essere intero

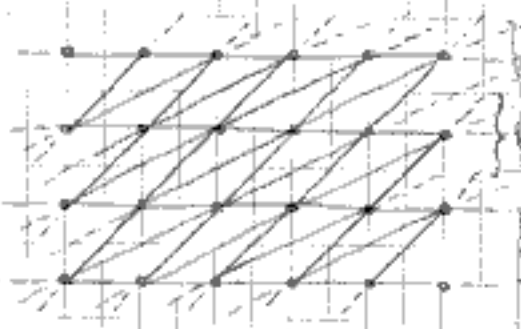
▶ PRIMA ZONA DI BRILLOUIN: è l'equivalente, nel reticolo reciproco, della cella di Wigner Seitz.

Esiste una relazione tra i vettori del reticolo reciproco e i piani nel reticolo diretto:

- un PIANO RETICOLARE nel reticolo diretto è definito come un qualsiasi piano contenente almeno 3 punti non collineari.

Per le proprietà di simmetria del reticolo, tale piano contiene infiniti punti del reticolo, che formano sul piano un reticolo bidimensionale.

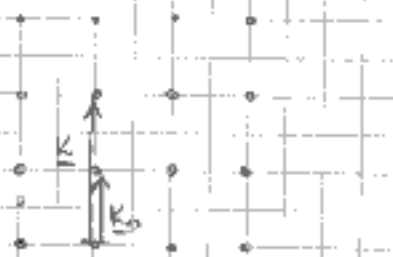
Una FAMIGLIA DI PIANI RETICOLARI è un insieme di piani paralleli ed equidistanti che insieme coprono tutto il reticolo tridimensionale.



La descrizione di un reticolo mediante una famiglia di piani è NON unica.

Se ho un reticolo diretto quadrato di lato a, il reticolo reciproco è ancora un quadrato, ma di lato $\frac{2\pi}{a}$.

Esiste una corrispondenza tra le famiglie di piani reticolari nel reticolo diretto e i vettori $\underline{K}$ del reticolo reciproco:



- TEOREMA: a ciascuna famiglia di piani reticolari distanti d, corrispondono dei vettori del reticolo reciproco perpendicolari ai piani. Il più corto di questi, ha modulo $2\pi/d$ e la corrispondenza è biunivoca.

Indichiamo con $\hat{n}$ il vettore ortogonale a una famiglia di piani distanti d. Prendiamo:

$$\underline{K} := \hat{n}\frac{2\pi}{d} \mapsto \underline{e^{i\underline{K}\cdot\underline{r}}} \text{ è un'onda avente: } \underline{\lambda = \frac{2\pi}{d}}$$

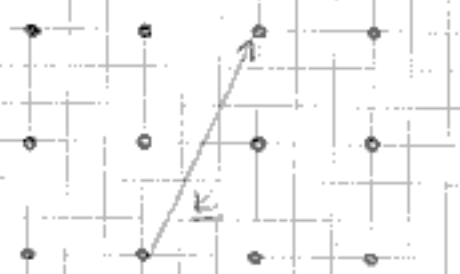
Poiché i piani coprono tutti i punti del reticolo, comunque scelgo $\underline{r}$ esiste un piano che ci passa.

Quindi $e^{i\underline{K}\cdot\underline{r}}$ esiste anche per $\underline{r}=0 \mapsto \underline{e^{i\underline{K}\cdot\underline{r}}=1}$ e $\underline{K} \in$ al reticolo reciproco!

NB. Il $\underline{K}$ che scelgo è il più piccolo possibile.

Prendiamo i piani $e^{i\underline{K}\underline{r}}=1$, che sono sicuramente perpendicolari a $\underline{K}$. La distanza interplanare sarà:

$$d = \frac{2\pi}{|\underline{K}|}$$



Ma i piani del reticolo di Bravais soddisfano:

$$e^{i\underline{K}\cdot\underline{r}} = 1 \mapsto \text{Sono almeno una sottoclasse dei piani.}$$

Avendo richiesto che il vettore $\underline{K}$ sia il più corto di tutti quelli possibili in quella direzione $\mapsto$ se ci fossero altri piani più fitti, necessariamente il $\underline{K}$ dovrebbe essere più grande.

▶ **INDICI DI MILLER**: di un piano reticolare sono le coordinate del vettore $\underline{K}$ del reticolo reciproco più corto tra quelli $\perp$ al piano.

↳ Sono riferiti ad una particolare scelta dei vettori primitivi $\{\underline{b}_1, \underline{b}_2, \underline{b}_3\}$:

$$\underline{K} = h\underline{b}_1 + k\underline{b}_2 + \ell\underline{b}_3$$

INDICI DI MILLER: non hanno divisori comuni

Un piano reticolare avente indici di Miller h, k, ℓ è perpendicolare al vettore:

$\underline{K} = h\underline{b}_1 + k\underline{b}_2 + \ell\underline{b}_3$ ∈ al reticolo reciproco

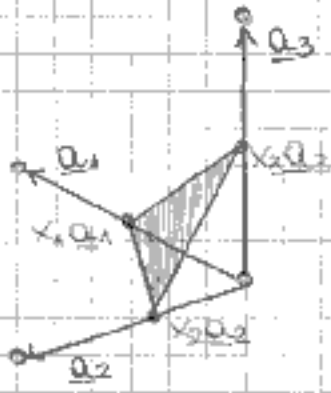
Soddisfa quindi: $\underline{K} \cdot \underline{\Gamma} = A$. Questo piano intercetterà gli assi individuati dai vettori primitivi $\underline{a}_1, \underline{a}_2, \underline{a}_3$ del reticolo diretto nei punti:

$x_1\underline{a}_1, x_2\underline{a}_2, x_3\underline{a}_3$ Le x_i sono determinate dalla condizione che i punti debbano appartenere al piano:

$$\underline{K} \cdot (x_i \underline{a}_i) = A$$

Poiché:

$$\begin{cases} \underline{K}\underline{a}_1 = 2\pi h \\ \underline{K} \cdot \underline{a}_2 = 2\pi k \\ \underline{K} \cdot \underline{a}_3 = 2\pi \ell \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} x_1 = A/2\pi h \\ x_2 = A/2\pi k \\ x_3 = A/2\pi \ell \end{cases}$$



Le intercette di un piano reticolare con gli assi del cristallo sono inversamente proporzionali agli indici di Miller di quel piano.

Si può dare quindi un'altra definizione degli indici di Miller:

Sono un set di interi con nessun fattore comune, inversamente proporzionale alle intercette del piano con gli assi del reticolo.

$$h : k : \ell = \frac{1}{x_1} : \frac{1}{x_2} : \frac{1}{x_3}$$

— X-RAY DIFFRACTION —

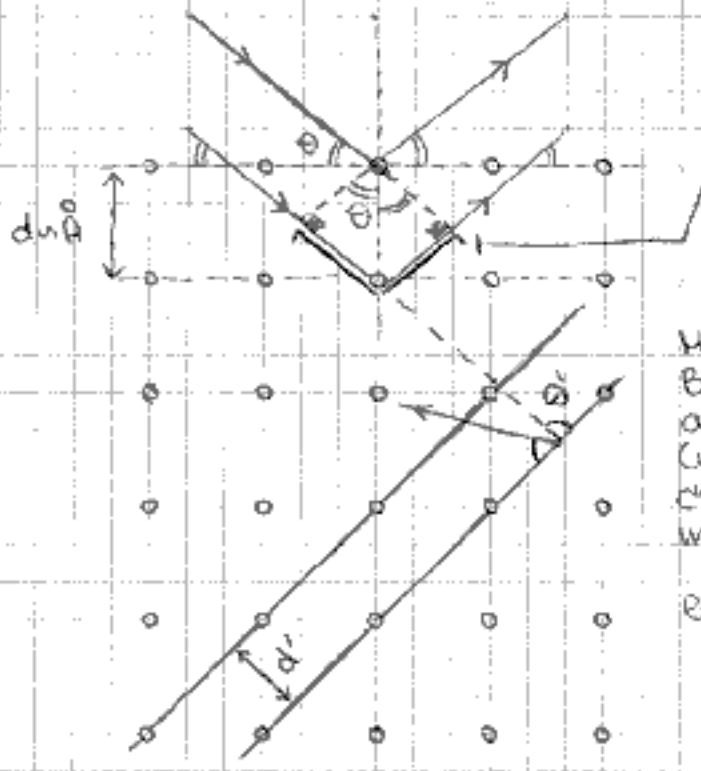
In un solido, le distanze tipiche delle interazioni sono dell'ordine dell'angstrom $\sim 10^{-8}$ cm.

$$\hbar\omega = \frac{hc}{\lambda} \sim 12{,}3 \cdot 10^3 \text{ eV} = \text{energia x-ray}$$

La struttura cristallina di un solido reale è tale che, se la bombardiamo con raggi x, questi vengono scatterati in modo che siano riflessi in direzioni dettate dall'interferenza costruttiva tra onda entrante e uscente.

Esistono 2 formulazioni equivalenti della diffrazione di raggi x da un cristallo, dovute a Bragg e Von Laue.

FORMULAZIONE DI BRAGG Vogliamo che λ della radiazione sia dell'ordine della distanza interatomica, perché, per avere diffrazione, l'onda deve "accorgersi" della struttura reticolare discreta.



differenza di cammino ottico: $2d\sin\theta$

θ = angolo d'incidenza in cristallografia è misurato dal piano di incidenza, non dalla normale

ESPERIMENTO DI BRAGG:

Mandando luce bianca (molte λ), Bragg osserva una figura di interferenza a punti.
Ciò significava che in alcune direzioni c'era interferenza costruttiva e in altre invece distruttiva.

Riflessione speculare: $\theta_i = \theta_R$

Per avere interferenza costruttiva, deve avere:

$$2d\sin\theta = n\lambda$$

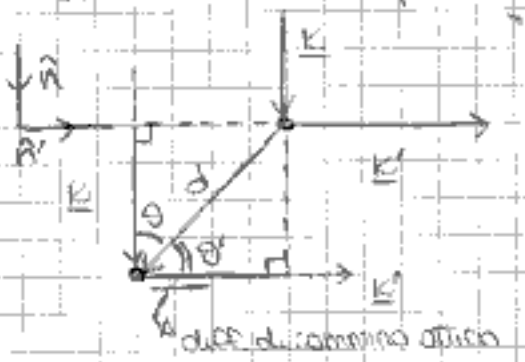
I diversi angoli θ coincidono con le diverse famiglie di piani!

Le riflessioni, in generale, sono possibili per ognuno degli infiniti modi in cui il reticolo può essere risolto in piani.

LASTRA FOTOGRAFICA

FORMULAZIONE DI VON LAUE Negli stessi anni, un altro esperimento trova una diversa condizione sugli angoli

- Consideriamo due punti del reticolo diretto. Ipotesi: l'onda diffonde in tutte le direzioni in modo isotropo



perché ci sia interferenza costruttiva tra i due $\underline{K}$, deve essere che:

$$\begin{cases} d\cos\theta = \underline{d}\cdot\hat{n} & (\hat{n} \text{ versore di } \underline{K}) \\ d\cos\theta' = \underline{d}\cdot\hat{n}' & (\hat{n}' \text{ versore di } \underline{K}') \end{cases}$$

$$\mapsto d\cos\theta + d\cos\theta' = \underline{d}\cdot\hat{n} - \underline{d}\cdot\hat{n}' = m\lambda$$

ma: $\underline{K} = \hat{n}\frac{2\pi}{\lambda}$ perché assumiamo che onda incidente e onda scatterata abbiano la stessa λ (scattering elastico)

$$\mapsto \underline{d}\cdot\underline{K} - \underline{d}\cdot\underline{K}' = 2\pi m \quad \forall \underline{d} \in BL \quad \mapsto \boxed{\underline{d}\cdot(\underline{K}-\underline{K}') = 2m\pi}$$

- $\underline{d}$ è però anche un qualunque vettore del reticolo diretto, quindi:

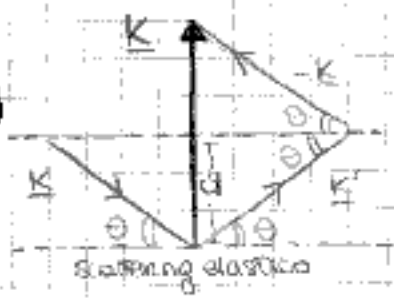
$$\mapsto \boxed{\underline{R}\cdot(\underline{K}-\underline{K}') = 2m\pi} \quad \text{che è proprio la condizione per } e^{i\underline{K}\underline{R}} = 1$$

Dunque c'è interferenza costruttiva solo se $\underline{K} = \underline{K} - \underline{K}'$ è un vettore del reticolo reciproco!

▶ **EQUIVALENZA DELLE CONDIZIONI:** → interpreto la riflessione di Bragg come una su questo piano

Prendo un piano di una certa famiglia del reticolo diretto e prendo le $\underline{K}$ che lo identifica:

Per Von Laue: $\underline{K}' - \underline{K} = \underline{K}$



↳ posso interpretarlo come una riflessione totale su piani ortogonali al $\underline{K}$ definito dalla condizione

Questo $\underline{K}$ sarà m volte il K_0 minore possibile che identifica quella famiglia di piani:

$$|K_0| = \frac{2\pi}{d} \mapsto |\underline{K}| = m\frac{2\pi}{d} \qquad m \in \mathbb{N}$$

Dunque:

$$K\sin\theta + K\sin\theta = 2K\sin\theta \quad (\text{poiché } |\underline{K}| = |\underline{K}'|)$$

$$K = 2K\sin\theta = \frac{2\pi}{d}m \mapsto 2\cdot\frac{2\pi}{\lambda}\sin\theta = \frac{2\pi}{d}m$$

↳ $\boxed{2d\sin\theta = m\lambda}$ che è proprio la condizione di Bragg!

Che Bragg e Von Laue fossero equivalenti potevo aspettarmelo a prescindere, perché l'assunzione di Bragg di riflessione speculare ($\theta_i = \theta_r$) equivale all'assunzione di Von Laue che i raggi scatterati dai singoli ioni entro ogni piano del reticolo interferiscano in maniera costruttiva

↳ Entrambi si basano sulla stessa assunzione fisica!

Un picco della diffrazione corrisponde ad un cambiamento del vettore d'onda dato dal vettore reciproco $\underline{K}$ (Von Laue)

▼

Corrisponde ad una riflessione sulla famiglia di piani del reticolo

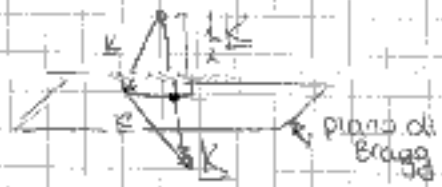
11/10/16

▶ FORMULAZIONE ALTERNATIVA DI VON LAUE: in termini del vettore d'onda $\underline{k}$

$\underline{k}-\underline{k}'$ è un vettore del reticolo recíproco e la condizione $|\underline{k}| = |\underline{k}'|$ permette di scrivere:

$$K = |\underline{k}' - \underline{k}|$$

$$\mapsto K^2 = k'^2 + k^2 - 2\underline{k}'\cdot\underline{k} \quad \mapsto \quad \underline{k}\cdot\hat{K} = \frac{K}{2}$$



↳ La proiezione del vettore d'onda incidente sulla direzione del reticolo recíproco $\underline{K}$ deve cadere sulla metà di $\underline{K}$ stesso.

COSTRUZIONI GEOMETRICHE a partire dalla condizione di Von Laue

Le famiglie di piani sono insiemi discreti che, quindi, non ricoprono tutto lo spazio. In generale, non tutti i $\underline{k}$ sono tali che $\underline{k}-\underline{k}' = \underline{K}$, perché $\underline{K}$ è una quantità discreta.

↳ Non posso variare $\underline{k}$ con continuità e soddisfare sempre Von Laue. Questo significa che, in genere, per una fissata direzione e intensità di $\underline{k}$ (cioè per una fissata λ e direzione rispetto all'asse del cristallo), non ci sarà diffrazione costruttiva.

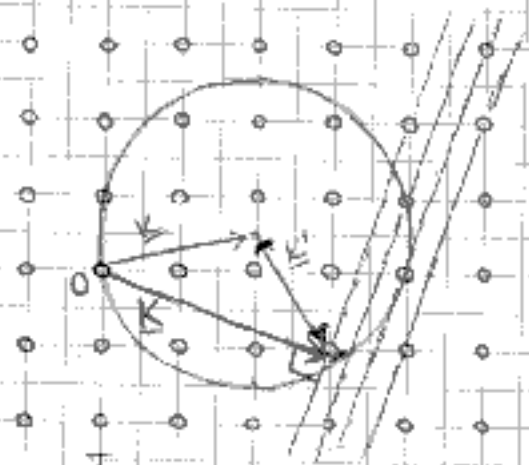
▶ COSTRUZIONE DI EWALD: dato un vettore $\underline{k}$, disegno una sfera di raggio k, centrata sulla punta di $\underline{k}$

La sfera, dunque, contiene l'origine.

Si osserva diffrazione se e solo se $\underline{k}$ individua un punto del reticolo sulla superficie della sfera.

↦ Sulla famiglia di piani ortogonali a $\underline{K}$ si ha riflessione Bragg

In generale però, una sfera di raggio k che abbia l'origine sulla superficie, non avrà altri punti del reticolo recíproco sulla essa (oltre quello trovato)



↳ dal K disegno la sfera. A secondo del $\underline{k}$, ho $\underline{K}$ che tocca o meno la superficie. Se la tocca, allora è soddisfatta la condizione e ho interferenza costruttiva

Si possono sfruttare le seguenti tecniche:

1. METODO DI LAUE:
   - Si mantengono fisse: orientazione del cristallo; direzione d'incidenza di $\hat{n}$
   - Si varia la lunghezza d'onda in modo continuo tra λ_0 e λ_1

La sfera di Ewald si espande nella regione compresa tra le sfere di raggio:

$$\underline{k}_0 = \frac{2\pi}{\lambda_0}\hat{n} \quad e \quad \underline{k}_1 = \frac{2\pi}{\lambda_1}\hat{n}$$

C'è diffrazione costruttiva per ogni $\underline{k}$ che giace in tale regione.
Il metodo di Laue è utile per determinare l'orientazione di un cristallo di cui si conosce la struttura.

2. METODO DEL CRISTALLO ROTANTE:

- Si fissano: → La lunghezza d'onda (raggi x monocromatici)
  → La direzione d'incidenza
  → L'asse di rotazione del cristallo

- Si varia l'orientazione del cristallo

Quindi, in questo caso, varia l'angolo di incidenza. Quando ruota il cristallo, ruota allo stesso modo anche il reticolo reciproco che esso determina.

↳ La sfera di Ewald, che è determinata da $\underline{k}$ (fissato), è fissa, mentre il R.R. ruota attorno allo stesso asse del cristallo: ogni punto del R.R. descrive un cerchio e si ha un picco di diffrazione ogni volta che questo cerchio interseca la sfera.

3. METODO DELLA POLVERE: fi ammento il cristallo; l'asse di ciascun grano è orientato diversamente, quindi ottengo lo stesso effetto che avrei ruotando il cristallo in tutte le direzioni

Simile al metodo (2), ma in più varia l'asse di rotazione del cristallo.

Ora, il vettore $\underline{k}$ del R.R. genera una sfera centrata nell'origine che, quando si interseca con la sfera di Ewald, genera un cerchio.
Si ha un picco di diffrazione per ogni $\underline{k}'$ che connette un punto del cerchio con la punta di $\underline{k}$.

▶ FATTORE DI STRUTTURA: (DIFFRAZIONE DI RETICOLI CON BASE)

Se la struttura del cristallo è un reticolo monocromatico con una base a n atomi, non è detto che i due punti considerati con l'approccio di Von Laue siano punti del Reticolo di Bravais.
Se non lo sono, non è più vero che: $e^{i\underline{k}\cdot\underline{d}} = 1$ ⇒ ho un fattore di fase ignoto

L'intensità del del picco di Bragg dipenderà da quanto interferiscono i due raggi diffusi dagli atomi della base.

La differenza di fase tra i raggi diffusi $\underline{d}_i$ e $\underline{d}_j$ sarà: $\underline{k}\cdot(\underline{d}_i - \underline{d}_j)$, quindi ci sarà una differenza di ampiezza: $e^{i\underline{k}\cdot(\underline{d}_i - \underline{d}_j)}$

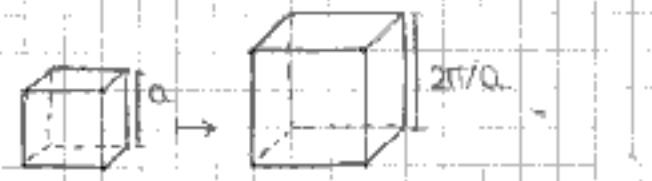
Sommando su tutti gli atomi della cella:

FATTORE DI STRUTTURA ▶ $$\boxed{S_k = \sum_{1}^{n}{}_j\, e^{i\underline{k}\cdot d_j}}$$

↳ L'intensità del picco sarà modulata da un fattore $|S_k|^2$

Il fattore di struttura NON esprime tutta la dipendenza da $\underline{k}$ dell'intensità, ma può essere usato con sicurezza per valutarla quando si annulla.
In questo caso si ha interferenza completamente distruttiva e niente può impedire alla radiazione di svanire.

Un reticolo cubico semplice ha come reciproco ancora un cubico semplice.



Un reticolo BCC ha come reciproco un FCC, ma abbiamo visto che si può sempre considerare un BCC come un cubico semplice con una base. Nel due casi mi aspetterei quindi di vedere cose diverse, ma la Fisica non può cambiare, né dipendere dalla descrizione usata, perciò devo ottenere lo stesso risultato. L'uguaglianza è garantita dal fattore di struttura.

- Nel 1° caso, se il BCC ha lato a, il FCC ha lato $4\pi/a$
- Nel 2° caso, se la base è data da $\underline{d}_1 = 0$, $\underline{d}_2 = \frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})$

  ↦ il suo reciproco è sempre un cubico semplice di lato $\frac{4\pi/a}{\text{in realtà no}}$ $2\pi/a$

Questo avviamente non accade e, con il fattore di struttura, si spiega come vedo la stessa cosa pur avendo un # di riflessioni diverse.

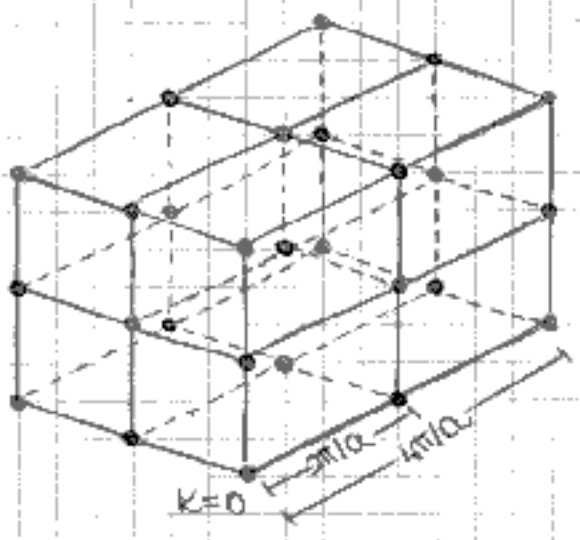
$$\text{- } S_{\underline{K}} = 1 + e^{i\underline{K}\cdot\frac{a}{2}(\hat{x}+\hat{y}+\hat{z})} = \sum_j^2 e^{i\underline{K}\cdot\underline{d}_j}$$

Ma, per un reticolo cubico, gli assi del reciproco sono uguali a quelli del diretto:

$$\mapsto \underline{K} = \frac{2\pi}{a}(n_1\hat{x} + n_2\hat{y} + n_3\hat{z})$$

Da cui:
$$S_{\underline{K}} = 1 + e^{i\pi(n_1+n_2+n_3)} = 1 + (-1)^{n_1+n_2+n_3} = \begin{cases} 2 & \text{se } n_{TOT} = \text{pari} \\ 0 & \text{se } n_{TOT} = \text{dispari} \end{cases}$$

Quindi, per quei punti del RR. la somma delle cui coordinate è dispari, non si ha riflessione di Bragg, anche per quel $\underline{K}$ trovato con Von Laue' per cui mi aspetterei di sì.



I punti rossi, per i quali c'è riflessione di Bragg, formano un FCC di lato $\frac{4\pi}{a}$, come atteso.

I punti neri si possono "eliminare" dal reticolo per vedere il FCC, in quanto corrispondono ai punti in cui il fattore di struttura è nullo.

Se gli atomi che compongono il reticolo sono diversi, il fattore di struttura diventa:

$$\begin{cases} S_{\underline{K}} = \sum_j^n f_j(\underline{K})\, e^{i\underline{K}\cdot\underline{d}_j} \\ f_j(\underline{K}) = -\frac{1}{e}\int d\underline{r}\, e^{i\underline{K}\cdot\underline{r}}\, \rho_j(\underline{r}) \end{cases}$$ FATTORE DI FORMA ATOMICA

cioè, ciascun fattore di fase è pesato dal termine f_j che rappresenta l'efficienza della diffusione.

Il fattore di forma atomica f_j è la trasformata di Fourier della densità di carica elettrica.

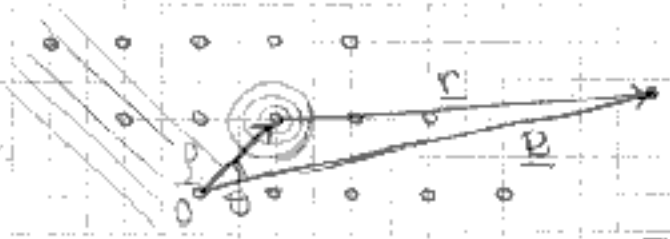
13/10/16

INTENSITÀ LUCE DIFFRATTA (NON C'È NEL LIBRO)

Consideriamo un reticolo investito da un'onda piana di raggi x. I cristalli hanno indice di rifrazione ≈ 1. Ogni atomo, investito dalla radiazione, riemette sottoforma di onde sferiche.
Sia il campo incidente:

$$F(\underline{x}) = F_0 e^{i(\underline{k}\underline{x} - \omega t)}$$

Il sito individuato dal vettore $\underline{\rho}$ riemette: $\frac{F_0 e^{i\underline{k}\cdot\underline{\rho}} e^{i\underline{k}'\underline{r}}}{R} = \frac{F_0}{R} e^{i(\underline{k}\cdot\underline{\rho} + \underline{k}'\underline{r})}$



Andiamo a studiare il campo in $\underline{R}$, molto lontano dall'origine:

$$r = R - \rho\cos\theta$$

$$\Rightarrow F(\underline{r}) = \frac{F_0}{R} e^{i(\underline{k}\cdot\underline{\rho} + \underline{k}'\cdot\underline{R} - \underline{k}'\rho\cos\theta)}$$

Sommiamo quindi su tutti i siti del reticolo:

$$F(\underline{r}) = \frac{e^{i\underline{k}'\underline{R}}}{R} \int dV\, n(\underline{\rho})\, e^{i(\underline{k}\cdot\underline{\rho} - \underline{k}'\rho\cos\theta)} \quad \rightarrow = i(\underline{k}\cdot\underline{\rho} - \underline{k}'\cdot\underline{\rho}) = i\Delta\underline{k}\cdot\underline{\rho} \quad !$$

dove $n(\underline{\rho})$ tiene conto della distribuzione degli atomi e delle nuvole elettroniche nel cristallo.
Questa è non nulla solo per vettori $\underline{\rho}$ tali che: $\underline{\rho} = n_1\underline{a}_1 + n_2\underline{a}_2 + n_3\underline{a}_3$

$$\Rightarrow A = \sum_{\underline{\rho}} e^{i\underline{\rho}\cdot\Delta\underline{k}} = \sum_{n_1 n_2 n_3} e^{i\Delta\underline{k}(n_1\underline{a}_1 + n_2\underline{a}_2 + n_3\underline{a}_3)} =$$

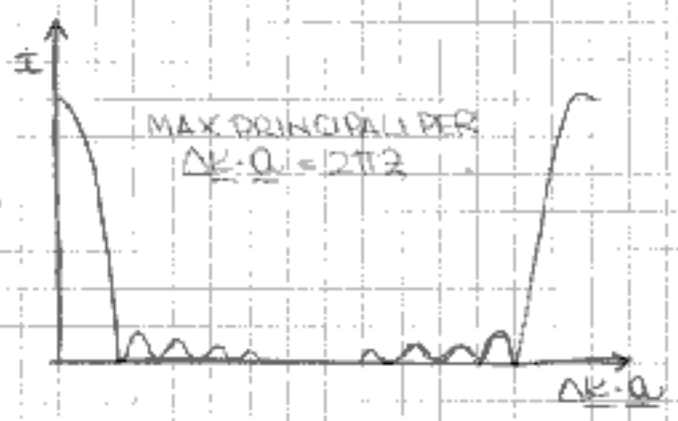
$$= \sum_{n_1} e^{i\Delta\underline{k}\cdot\underline{a}_1 n_1} + \sum_{n_2} e^{i\Delta\underline{k}\cdot\underline{a}_2 n_2} + \sum_{n_3} e^{i\Delta\underline{k}\cdot\underline{a}_3 n_3}$$

Ognuna delle 3 serie è una serie geometrica troncata alla potenza M-esima:

$$\rightarrow \sum_{0}^{M-1}{}_n \left(e^{i\Delta\underline{k}\cdot\underline{a}}\right)^n = \frac{1 - e^{i\Delta\underline{k}\cdot\underline{a}M}}{1 - e^{i\Delta\underline{k}\cdot\underline{a}}} = e^{i\Delta\underline{k}\cdot\underline{a}\frac{(M-1)}{2}} \frac{\sin(M\Delta\underline{k}\cdot\underline{a}/2)}{\sin(\Delta\underline{k}\cdot\underline{a}/2)}$$

Il modulo quadro della funzione che si ottiene è l'intensità del campo.

L'area di tali picchi è $O(M^2)\cdot O(\frac{1}{M}) \simeq O(M)$ che sulle 3 dimensioni dà un'intensità di ordine $O(M^3)$.
Tali picchi si verificano proprio per i $\Delta\underline{k}$ appartenenti al R.R.



18/10/16

— APPROSSIMAZIONE DI BORN-OPPENHEIMER —

Scriviamo l'Hamiltoniana di tutto il sistema (ioni $_N$ + elettroni $_e$): $H = T + V$

L'energia cinetica è data da:

$$\hookrightarrow \quad T = T_e + T_N = -\frac{\hbar^2}{2m}\sum_i \nabla_{r_i}^2 - \frac{\hbar^2}{2}\sum_\alpha \frac{\nabla_{R_\alpha}^2}{M_\alpha}$$

L'energia potenziale invece:

$$\hookrightarrow \quad V = V_{ee} + V_{Ne} + V_{NN} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left[\overbrace{\sum_{ij}\frac{e^2}{|\underline{r}_i - \underline{r}_j|}}^{(1)} - \overbrace{\sum_{i\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|\underline{r}_i - \underline{R}_\alpha|}}^{(2)} + \overbrace{\sum_{\alpha\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\underline{R}_\alpha - \underline{R}_\beta|}}^{(3)}\right]$$

unico potenziale REPULSIVO!

(1) interazione elettrone - elettrone
(2) potenziale degli elettroni nel campo dei nucleo
(3) interazioni interne ai nucleo

Così posto, il problema è insolubile; bisogna approssimare.

APPROSSIMAZIONE: $\begin{cases} T_N = 0 & \Rightarrow \text{IONI "FISSI"} \\ V_{NN} = \text{cost} & (\text{perché } M_\alpha \gg m) \end{cases}$

Ora il problema può essere descritto con una H puramente elettronica:

$$H^e(\underline{r},\underline{R}) = T_e(\underline{r}) + V_{ee}(\underline{r}) + V_{eN}(\underline{r},\underline{R})$$

che descrive il moto degli elettroni in un reticolo fissato. Data la soluzione:

$$\psi_\varepsilon^e(\underline{r},\underline{R}) \text{ tale che: } H^e\psi_\varepsilon^e(\underline{r},\underline{R}) = \underline{E_\varepsilon^e}(\underline{R})\psi_\varepsilon^e(\underline{r},\underline{R})$$

consideriamo il moto dei nuclei in un potenziale efficace dato dallo stato elettronico $E_\varepsilon^e(\underline{R})$:

$$H^N(\underline{R}) = T_N(\underline{R}) + V_{NN}(\underline{R}) + \underline{E_\varepsilon^e(\underline{R})}$$

fissato l'autovalore dell'H elettronica, studio il moto dei nuclei

Anche in questo caso avremo una soluzione:

$$H^N(\underline{R})\psi_{\varepsilon\nu}^n(\underline{R}) = E_{\varepsilon\nu}\psi_{\varepsilon\nu}^n(\underline{R})$$

Ora posso trovare la funzione d'onda generale, che avrà la forma fattorizzata:

$$\psi_{\varepsilon\nu}(\underline{r},\underline{R}) = \psi_\varepsilon^e(\underline{r},\underline{R})\psi_{\varepsilon\nu}^n(\underline{R})$$

a cui sarà associata un'energia $E_{\varepsilon\nu}$.

Proviamo a sostituire la soluzione trovata nell'equazione di Schrödinger totale:

$$H\psi = E\psi \Rightarrow (T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN})\psi^e\psi^N = E\psi^e\psi^N$$

che possiamo raggruppare:

$$\underbrace{(T_e + V_{ee} + V_{eN})\psi^e\psi_N}_{\hookrightarrow \text{ questa dà lo stato elettronico trovato prima } E_\varepsilon^e(\underline{R})} + (T_N + V_N)\psi_e\psi_N = E\psi^e\psi^N$$

da cui:

$$(T_N + V_{NN} + E^e)\psi^e\psi^N = E\psi^e\psi^N$$

Il problema ora è che NON possiamo far agire la parentesi tonda solo su ψ^N perché in T_N è presente il termine ∇_R e ψ^e dipende anche da R!

Sfruttiamo la relazione:

$$[T_N, \psi^e]\psi^N = T_N\psi^e\psi^N - \psi^e T_N \psi^N$$

e riscriviamo Schrödinger come: → tanto V_{NN} agisce solo su ψ^N ed E^e è costante

$$\psi^e(T_N + V_{NN} + E^e)\psi^N + [T_N, \psi^e]\psi^N = E\psi^e\psi^N$$

Ora, se il commutatore fosse nullo, quello di Born-Oppenheimer sarebbe un metodo esatto, ma NON è così

Stimiamo quindi quanto vale questo termine aggiuntivo:

$$T_N\psi^e\psi^N \propto \frac{\partial^2}{\partial R^2}(\psi^e\psi^N) = \frac{\partial}{\partial R}\psi^N\frac{\partial}{\partial R}\psi^e + \psi^N\frac{\partial^2}{\partial R^2}\psi^e + \frac{\partial}{\partial R}\psi^N\frac{\partial}{\partial R}\psi^e + \psi^e\frac{\partial^2}{\partial R^2}\psi^N$$

da cui:

$$[T_N, \psi^e]\psi^N \propto \overbrace{2\nabla_R\psi^N\nabla_R\psi^e}^{(*)} + \psi^N T_N\psi^e + \psi^e T_N\psi^N - \psi^e T_N\psi^N$$

secondo pezzo del commutatore, è noto perché T_N agisce solo su ψ^N

con:

$$\begin{cases} T_N\psi^e \propto \frac{1}{M_\alpha}\frac{\partial^2}{\partial R^2}\psi^e \\ T_e\psi^e \propto \frac{1}{m}\frac{\partial^2\psi^e}{\partial r^2} \end{cases} \qquad M_\alpha \gg m \quad \text{quindi } T_N\psi^e \ll T_e\psi^e$$

Se assumiamo ragionevolmente che le due derivate siano della stessa ordine di grandezza, il primo termine risulta molto più piccolo, perché $M_\alpha \gg m$.

Inoltre, il termine $\underbrace{\nabla_R\psi^N\nabla_R\psi^e}_{(*)}$ sarà piccolo, perché gli ioni si muovono molto più lentamente degli elettroni.

Queste considerazioni giustificano in qualche modo l'approssimazione fatta di separare completamente i due moti.

Abbiamo capito dunque di poter separare i moti elettronici e ionici. Supponiamo di aver risolto il problema elettronico: tratteremo il moto degli ioni nella configurazione elettronica trovata.

— TEORIA CLASSICA DEI CRISTALLI ARMONICI —

Finora, la nostra discussione si è basata sull'assunzione che gli ioni costituissero una matrice FISSATA, RIGIDA, IMMOBILE e PERIODICA.

↳ questa assunzione è detta "Modello del reticolo statico"

Fare un'approssimazione di questo tipo equivale ad assumere che gli ioni abbiano massa infinita e che siano trattenuti da forze infinitamente intense.

↦ in una teoria classica si possono accettare queste condizioni solo a $T = 0$, ma a $T > 0$ gli ioni acquistano energia termica
↦ quindi, a $T > 0$, iniziano a muoversi un po' attorno alla posizione di equilibrio

Quindi, per descrivere questa situazione, dobbiamo richiedere MENO della immobilità degli ioni del reticolo.

(1) La posizione di equilibrio media di ogni ione è un sito del BL

↳ stabilisce che $\exists$ ancora un BL, che però descrive la configurazione "media" degli ioni

(2) Gli spostamenti dalla posizione di equilibrio sono piccoli rispetto alla distanza inter ionica

↳ porta alla APPROSSIMAZIONE ARMONICA, teoria che permette di ricavare risultati quantitativi esatti sui cristalli

NB: Anche se permette il moto degli ioni, la (1) NON consente la diffusione

Posizione dello ione:

$$\underline{r}(\underline{R}) = \underline{R} + \underline{u}(\underline{R})$$

($\underline{R}$: posizione dell'equilibrio)

Nel modello del reticolo statico, l'energia potenziale totale del cristallo sarebbe solo la somma dei contributi di interazione di ogni coppia di ioni:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\underline{R},\underline{R}'} \Phi(\underline{R}-\underline{R}') = \frac{N}{2}\sum_{\underline{R}\neq 0} \Phi(\underline{R})$$

tenendo conto della mobilità degli ioni, diventa:

$$U = \frac{1}{2}\sum_{\underline{R},\underline{R}'} \Phi(\underline{r}(\underline{R}) - \underline{r}(\underline{R}')) = \frac{1}{2}\sum_{\underline{R},\underline{R}'} \Phi(\underline{R}-\underline{R}' + \underline{u}(\underline{R}) - \underline{u}(\underline{R}'))$$

↦ l'Hamiltoniana del problema è: $H = \sum_{\underline{R}} \frac{\vec{P}(\vec{R})}{2M} + U$

▶ L'APPROSSIMAZIONE ARMONICA:

Se le $\underline{u}(\underline{R})$ sono piccole, si può espandere U attorno al valore di equilibrio, con Taylor in 3D:

$$f(\underline{r}+\underline{a}) = f(\underline{r}) + \underline{a}\cdot\vec{\nabla}f(\underline{r}) + \frac{1}{2}(\underline{a}\cdot\vec{\nabla})^2 f(\underline{r}) + \frac{1}{3!}(\underline{a}\cdot\vec{\nabla})^3 f(\underline{r}) + \dots$$

con: $\begin{cases} \underline{r} = \underline{R} - \underline{R}' \\ \underline{a} = \underline{u}(\underline{R}) - \underline{u}(\underline{R}') \end{cases}$

Quindi, applicando alla U di prima, si ha:

$$U = \frac{N}{2}\sum_{\underline{l}}\Phi(\underline{R}) + \frac{1}{2}\sum_{\underline{R}\underline{R}'}(\underline{u}(\underline{R})-\underline{u}(\underline{R}'))\cdot\vec{\nabla}\Phi(\underline{R}-\underline{R}') + \\ + \frac{1}{4}\sum_{\underline{R}\underline{R}'}[(\underline{u}(\underline{R})-\underline{u}(\underline{R}'))\cdot\vec{\nabla}]^2\Phi(\underline{R}-\underline{R}') + o(u^3)$$

le coefficiente del termine lineare in $\underline{u}(\underline{R})$ è: $\underbrace{\sum_{\underline{R}'}\vec{\nabla}\Phi(\underline{R}-\underline{R}')}_{\text{forza esercitata su un atomo in } \underline{R} \text{ da tutti gli altri atomi quando sono nella posizione di equilibrio, col segno meno}}$

Questa si annulla e il primo termine non nullo è quindi quadratico:

$$U = \underbrace{U^{eq}}_{\text{energia potenziale all'equilibrio}} + U^{harm}$$

con:

$$\begin{cases} U^{harm} = \frac{1}{4}\sum_{\underline{R}\underline{R}'}\sum_{\mu\nu=x,y,z}[u_\mu(\underline{R})-u_\mu(\underline{R}')]\Phi_{\mu\nu}(\underline{R}-\underline{R}')[u_\nu(\underline{R})-u_\nu(\underline{R}')] \\ \Phi_{\mu\nu}(\underline{r}) = \frac{\partial^2}{\partial r_\mu \partial r_\nu}\Phi(\underline{r}) \end{cases}$$

U^{eq} = costante ⇒ può spesso essere trascurata

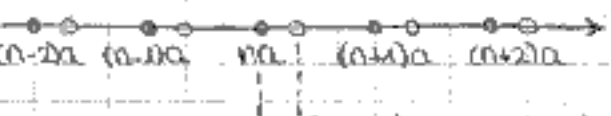
I termini di 3° e 4° ordine in $\underline{u}(\underline{r})$ sono i termini anarmonici e sono solitamente trattati come perturbazioni della parte armonica.

Una forma più compatta per scrivere il potenziale armonico è:

$$\begin{cases} U^{harm} = \frac{1}{2}\sum_{\underline{R}\underline{R}'}\sum_{\mu\nu=x,y,z} u_\mu(\underline{R})\,D_{\mu\nu}(\underline{R}-\underline{R}')\,u_\nu(\underline{R}') \quad \text{(vd. calcolo esplicito!)} \\ D_{\mu\nu}(\underline{R}-\underline{R}') = \delta_{\underline{R},\underline{R}'}\sum_{\underline{R}''}\Phi_{\mu\nu}(\underline{R}-\underline{R}'') - \Phi_{\mu\nu}(\underline{R}-\underline{R}') = \frac{\partial^2\Phi}{\partial u_\mu(R)\partial u_\nu(R} \end{cases}$$

MODI NORMALI CLASSICI (RETICOLO MONOATOMICO 1D)

Consideriamo un reticolo di Bravais unidimensionale monoatomico



$u(na)$ = deviazione dalla posizione di equilibrio lungo la linea

Assumiamo che ogni ione interagisca solo con i primi vicini e scriviamo l'energia potenziale armonica:

$$\begin{cases} U^{harm} = \frac{1}{2}c\sum_n[u(na)-u((n+1)a)]^2 \quad (\Phi''(a)=c) \\ \Phi(x) = \text{energia di interazione di due ioni distanti } x \end{cases}$$

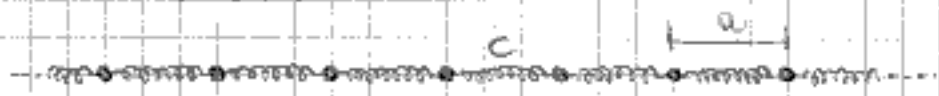
L'energia cinetica è, semplicemente:

$$T = \frac{1}{2}\sum_n m\dot{u}^2(na)$$

Le equazioni del moto quindi sono:

$$M\ddot{u}(na) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u(na)} = -C\left[2u(na) - u((n-1)a) - u((n+1)a)\right]$$

↳ sono proprio le equazioni di uno ione connesso ai suoi primi vicini da molle prive di massa con costante elastica C, in approssimazione armonica per un reticolo unidimensionale



Se la catena ha un numero finito N di ioni, descrivere gli ioni agli estremi può essere complicato.
Per semplificare, senza perdita di generalità, applichiamo le condizioni al bordo di Born-Von Karman:

$$\begin{cases} u((N+1)a) = u(a) \\ u(0) = u(Na) \end{cases}$$

arrivato all'N-esima posizione, ricomincio uguale

Cerchiamo quindi le soluzioni dell'equazione del moto trovata prima, del tipo:

$$u(na,t) \propto e^{i(kna-\omega t)}$$

Le condizioni al bordo impongono che: $e^{ikNa} = 1 \Rightarrow \boxed{k = \frac{2\pi}{a}\frac{n}{N}}$ $(n \in \mathbb{N})$

Quindi ci sono N valori di k che danno soluzioni distinte. Questi diciamo che sono i valori all'interno della 1° zona di Brillouin $[-\pi/a, \pi/a]$.

Sostituendo le soluzioni in questa forma nella equazione del moto e semplificando una fase comune:

$$\begin{cases} -M\omega^2 = -C(2 - e^{-ika} - e^{ika}) = -2C(1-\cos ka) \\ \omega = \omega(k) = \sqrt{\frac{2C(1-\cos ka)}{M}} = 2\sqrt{\frac{C}{M}}\left|\sin\left(\frac{ka}{2}\right)\right| \end{cases}$$

Le soluzioni per la deviazione sono date o dalla parte immaginaria o da quella reale:

$$u(na,t) \propto \begin{cases} \cos(kna-\omega t) \\ \sin(kna-\omega t) \end{cases}$$

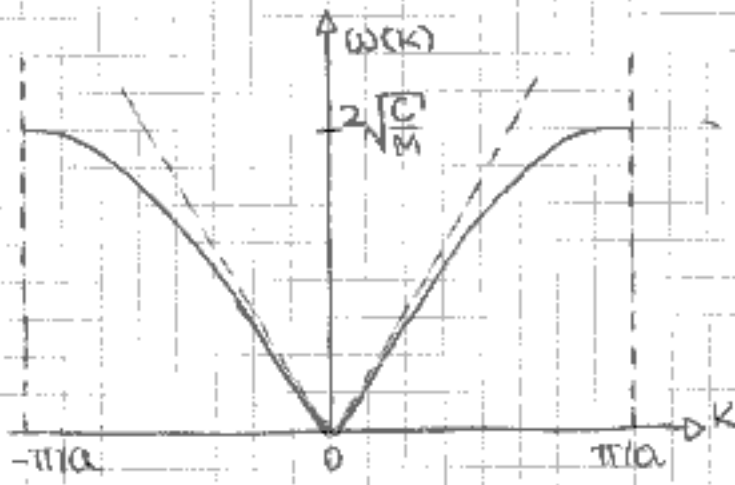
↳ ho 2N soluzioni indipendenti, quindi mi bastano N valori di k, associati a $\omega(k) = \omega(-k)$
↳ anche se ci sono 2N soluzioni, si hanno solo N modi normali, perché le soluzioni del seno sono quelle del coseno, shiftate di 90°! → $\pi/2\omega$

La $u(na,t)$ trovata descrive onde che si propagano con:

$$\begin{cases} c = \omega/k & \text{velocità di fase} \\ v = \frac{\partial}{\partial k}\omega & \text{velocità di gruppo} \end{cases}$$

ed è completamente determinata specificando le N posizioni iniziali e le N velocità iniziali.

Il grafico che rappresenta ω in funzione di k è dato dalla curva di dispersione:



- Per $k \ll \pi/a$, $\omega(k)$ è lineare in k:

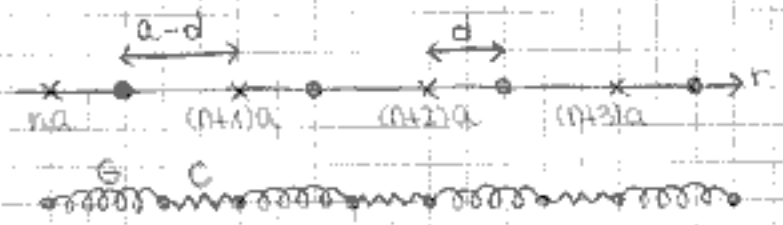
$$\omega(k) = a\sqrt{\frac{C}{M}}|k|$$

velocità di gruppo e velocità di fase coincidono

- Per λ abbastanza piccolo da essere comparabile con la distanza tra le particelle, la relazione lineare non vale e la curva si appiattisce in $k = \pm\frac{\pi}{a}$, dove la velocità di gruppo si annulla.

▶ RETICOLO UNIDIMENSIONALE CON BASE

Consideriamo un reticolo con 2 ioni per cella primitiva:



$d \leq a/2$

ioni identici $\Rightarrow m_1 = m_2$

Anche stavolta, interagiscono solo i primi vicini, ma con una forza che è superiore per coppie distanti d che per coppie distanti $d-a$.

Scriviamo il potenziale come:

$$U^{harm} = \frac{C}{2}\sum_n [u_1(na) - u_2(na)]^2 + \frac{G}{2}\sum_n [u_2(na) - u_1((n+1)a)]^2$$

con:
$\begin{cases} u_1(na) = \text{deviazione dall'equilibrio dello ione che oscilla sul sito } r = na \\ u_2(na) = \text{deviazione sul sito } r = na + d \end{cases}$

Le equazioni del moto sono:

$$\begin{cases} M\ddot{u}_1(na) = -\dfrac{\partial U^{harm}}{\partial u_1(na)} = -C[u_1(na) - u_2(na)] - G[u_1(na) - u_2((n-1)a)] \\ M\ddot{u}_2(na) = -\dfrac{\partial U^{harm}}{\partial u_2(na)} = -C[u_2(na) - u_1(na)] - G[u_2(na) - u_1((n+1)a)] \end{cases}$$

Cerchiamo le soluzioni ancora in forma di onda piana:

$$\begin{cases} u_1(na) = \varepsilon_1 \exp i(kna - \omega t) \\ u_2(na) = \varepsilon_2 \exp i(kna - \omega t) \end{cases}$$

con: $\varepsilon_1, \varepsilon_2$ = costanti il cui rapporto dà l'ampiezza e la fase relativa alla vibrazione dei due ioni nella cella

Adottando le condizioni al bordo di B-vK, si arriva di nuovo a N valori di K che danno soluzioni distinte.
Sostituendo le soluzioni nelle equazioni del moto, si trova un sistema di due equazioni omogenee accoppiate:

$$\begin{cases} [M\omega^2 - (C+G)]\,\varepsilon_1 + (C+Ge^{-ika})\,\varepsilon_2 = 0 \\ (C+Ge^{ika})\,\varepsilon_1 + [M\omega^2 - (C+G)]\,\varepsilon_2 = 0 \end{cases}$$

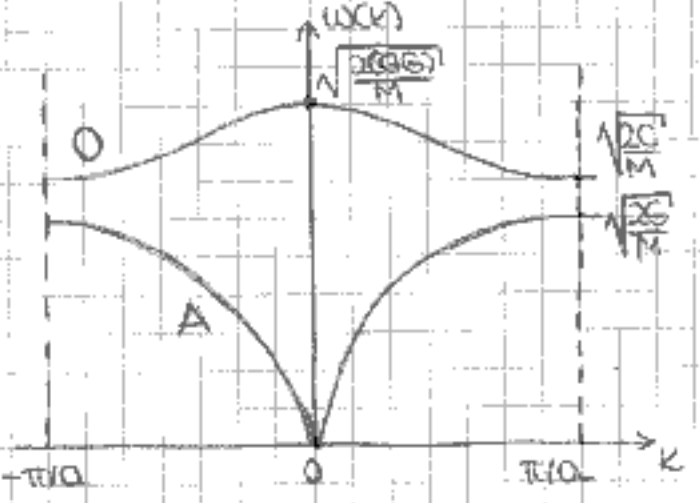
che ammettono soluzione non banale se il determinante dei coefficienti è nullo, ovvero se:

$$[M\omega^2 - (C+G)]^2 = |C + Ge^{-ika}|^2 = C^2 + G^2 + 2CG\cos ka$$

$$\Rightarrow \begin{cases} \omega^2 = \dfrac{C+G}{M} \pm \dfrac{1}{M}\sqrt{C^2+G^2+2CG\cos ka} \\ \dfrac{\varepsilon_2}{\varepsilon_1} = \mp \dfrac{C+Ge^{ika}}{|C+Ge^{ika}|} \end{cases}$$

Per ogni valore di K, si hanno 2 soluzioni, per un totale di 2N modi normali, in accordo col fatto che si hanno 2N gradi di libertà del sistema.

Le due curve rappresentano le due branche della relazione di dispersione.



<u>RAMO ACUSTICO</u>: è la più bassa in energia. Si comporta come quella trovata per il reticolo monoatomico: a piccoli k, la dispersione va come $\omega \propto k$, relazione caratteristica delle <u>onde sonore</u>.

<u>RAMO OTTICO</u>: è la più alta in energia. È detto ottico perché i modi ottici con λ grande possono interagire nei cristalli ionici con la radiazione elettromagnetica e determinano il <u>comportamento ottico</u> di tali cristalli.

- Caratteristiche e differenze tra le due branche:

  A ↦ gli ioni di una cella primitiva si muovono in fase, quindi la dinamica è dominata dall'interazione tra le celle

  O ↦ gli ioni di una cella si muovono sfasati di 180°, quindi si tratta di un modo vibrazionale molecolare

Se poniamo $C = G$, troviamo un risultato analogo a quello di un reticolo monoatomico di passo $a/2$.

↳ L'uguaglianza quando avviene per raddoppiamento della cella di Brillouin, ma poiché la periodicità è la stessa, non c'è differenza tra i due modi di vedere la cosa.

▶ RETICOLO MONOATOMICO TRIDIMENSIONALE:

Consideriamo un generico potenziale armonico 3D:

$$U^{harm} = \frac{1}{2} \sum_{R,R'} \underline{u}(R)\, \underline{\underline{D}}(R-R')\, \underline{u}(R')$$

Per discutere i modi normali di un cristallo è utile esplicitare alcune simmetrie che le matrici $\underline{\underline{D}}(R-R')$ soddisfano, a prescindere dalla particolare forma della interazione.

1. $\underline{D_{\mu\nu}(R-R') = D_{\mu\nu}(R'-R)}$

   ↳ discende dalla definizione della matrice come: $D_{\mu\nu} = \left.\dfrac{\partial^2 \Phi}{\partial u_\mu(R)\, \partial u_\nu(R')}\right|_{u=0}$ indipendente dall'ordine di derivazione

2. $\underline{D_{\mu\nu}(R-R') = D_{\mu\nu}(R'-R)}$ cioè $\underline{D(R) = D(-R)}$

   ↳ deriva dal fatto che ogni reticolo di Bravais è invariante per traslazioni, quindi l'energia di una configurazione in cui uno ione in R ha una deviazione $\underline{u}(R)$ deve essere uguale all'energia della configurazione in cui lo ione in R ha la deviazione $-\underline{u}(-R)$, cioè $\underline{r}(R) \longleftrightarrow -\underline{r}(R)$

3. $\underline{\sum_R \underline{\underline{D}}(R) = 0}$

   ↳ discende dal fatto che spostare tutti i piani del reticolo di una stessa quantità $\underline{s}$ dalla posizione di equilibrio non richiede dispendio di energia, quindi U^{harm} ha lo stesso valore che avrebbe se tutti gli $\underline{u}(R)$ fossero nulli, cioè:

$$U^{harm} = 0 = \sum_{\mu\nu} d_\mu D_{\mu\nu}(R+R') d_\nu = N d_\mu d_\nu \sum_{R,R'} D_{\mu\nu}(R-R')$$

Procediamo quindi come segue: abbiamo $3N$ equazioni del moto, date da N atomi, ognuno mobile in 3 direzioni:

$$M \ddot{u}_\mu(R) = -\frac{\partial U^{harm}}{\partial u_\mu(R)} = -\sum_{R',\nu} D_{\mu\nu}(R+R')\, u_\nu(R') = -\sum_{R'} \underline{\underline{D}}(R+R')\, \underline{u}(R')$$

La soluzione, in forma di onda piana, è: $\underline{u}(R,t) = \underline{\varepsilon}\, e^{i(\underline{k}R - \omega t)}$

dove: $\underline{\varepsilon}$ = vettore di polarizzazione, dà informazioni sulla direzione in cui si sposta lo ione

Continuiamo ad applicare le condizioni di B-vK che, in 3D, impongono:

↳ $\underline{u}(R + N_i a_i) = \underline{u}(R)$ con: $\begin{cases} a_i = \text{vettori primitivi} \\ N_i \,;\; N = N_1 + N_2 + N_3 \end{cases}$

ciò fa sì che gli unici k possibili siano nella forma:

$$\begin{cases} \underline{k} = \dfrac{n_1}{N_1} b_1 + \dfrac{n_2}{N_2} b_2 + \dfrac{n_3}{N_3} b_3 \\ b_i \cdot a_j = 2\pi \delta_{ij} \end{cases}$$

Come in dimensione uno, solo k entro una singola cella primitiva del RR danno soluzioni distinte.
Se, invece di k, uso $k + K$, tutti gli ioni restano inalterati in quanto $e^{iKR} = 1$

$\Rightarrow$ gli N valori di k che forniscono le soluzioni distinte posso prenderli per convenzione, nella 1° zona di Brillouin.

Sostituiamo la soluzione nell'equazione del moto:

$$\omega^2 M \underline{\varepsilon} = \underbrace{\sum_R \underline{D}(R) e^{-ik(R'-R)}}_{\text{lo ottengo moltiplicando } e^{ikR} \text{ a destra e sottraendo}} \underline{\varepsilon} = \underline{D}(k) \qquad (R = R' - R)$$

Da cui:

$$\underline{D}(k) \quad \Rightarrow \quad M\omega^2 \underline{\varepsilon} = \underline{D}(k)\underline{\varepsilon}$$

matrice dinamica $\longleftrightarrow$ trasformata di Fourier

Sfruttando le proprietà di simmetria, siccome $\underline{D}(R) = \underline{D}(-R)$ e $\sum_R \underline{D}(R) = 0$, si può scrivere:

$$\underline{D}(k) = \sum_R \underline{D}(R) e^{-ikR} = \frac{1}{2}\sum_R \underline{D}(R)\left(e^{-ikR} + e^{ikR} - 2\right) =$$

$$= \sum_R \underline{D}(R)(\cos kR - 1) = -2\sum_R \underline{D}(R)\sin^2\left(\frac{kR}{2}\right)$$

NB: $\underline{D}(k)$ è una matrice simmetrica e reale, quindi ammette 3 autovettori reali $\varepsilon_1, \varepsilon_2, \varepsilon_3$, tale che:

$$\underline{D}(k)\varepsilon_i(k) = \lambda(k)\underline{\varepsilon}(k)$$

$\Rightarrow \lambda_i(k) = M\omega_i^2(k)$

Gli ε_i possono essere normalizzati in modo che: $\varepsilon_i \cdot \varepsilon_j = \delta_{ij} \Rightarrow$ ho 3 modi normali $\forall k$

▶ RETICOLO TRIDIMENSIONALE CON BASE:

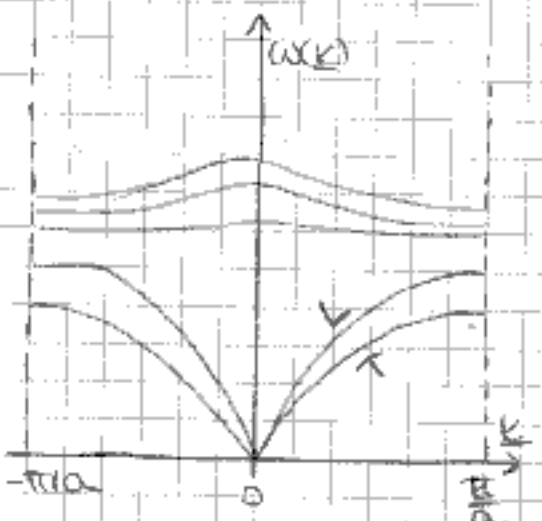
Il procedimento è analogo a quello fatto per il reticolo monoatomico e, come nel caso unidimensionale, la presenza della base produce branche ottiche.

Per ogni k si hanno $3p$ modi normali, dove p è il numero di ioni nella base. Di questi, si hanno:

$$\begin{cases} 3 & \text{MODI ACUSTICI} \\ 3(p-1) & \text{MODI OTTICI} \end{cases}$$

La relazione di ortogonalità tra i vettori di polarizzazione diventa:

$$\sum_{i,j}^{p} \vec{\varepsilon}_i^{\,s}(k) \cdot \vec{\varepsilon}_j^{\,s'}(k) M_i = \delta_{ss'}$$



MODI OTTICI: sono tanto più piatti quanto più l'interazione nella cella è maggiore di quella tra le celle

MODI ACUSTICI: - 1 LONGITUDINALE
- 2 TRASVERSALI DEGENERI

La divisione in modi trasversali e longitudinali si riferisce a mezzi isotropi, in cui una soluzione è polarizzata $\underline{\varepsilon} \parallel \underline{k}$ e le altre due $\underline{\varepsilon} \perp \underline{k}$.
Nei mezzi anisotropi questo non è sempre vero, a meno di casi particolarmente simmetrici.

NB: Grazie alla periodicità del reticolo, quindi, un problema che nel reale ha dimensione $3N \times 3N$ si trasforma in N problemi di dimensioni 3×3 nello spazio k, dove il problema è diagonale grazie alla trasformata di Fourier

— TEORIA QUANTISTICA DEI CRISTALLI ARMONICI —

La quantizzazione della teoria dei cristalli armonici segue lo stesso procedimento di quella dell'oscillatore armonico singolo. L'Hamiltoniana che descrive le interazioni in un cristallo, in approssimazione armonica è:

$$H^{harm} = \sum_{\underline{R}} \frac{1}{2M} P^2(\underline{R}) + \frac{1}{2} \sum_{\underline{R},\underline{R}'} u_\mu(\underline{R}) D_{\mu\nu}(\underline{R}-\underline{R}') u_\nu(\underline{R}')$$

L'oscillatore armonico 1D è descritto da: $H = \frac{p^2}{2m} + \frac{1}{2} m\omega^2 q^2$

H può essere espressa anche in funzione degli operatori di innalzamento e abbassamento:

$$\begin{cases} a = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\, q + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}\, p \\ a^\dagger = \sqrt{\frac{m\omega}{2\hbar}}\, q - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar m\omega}}\, p \end{cases}$$

La regola di commutazione canonica è tale per cui: $[q,p] = i\hbar \Leftrightarrow [a,a^\dagger] = 1$

Per H si può scrivere: $H = \hbar\omega \left(a^\dagger a + \frac{1}{2} \right)$

In maniera analoga, definiamo per i cristalli gli operatori di annichilazione e di creazione di fononi: ↦(sono il quanto del campo di spostamento uscita dall'equilibrio)

$$\begin{cases} a_{\underline{k}s} = \frac{1}{\sqrt{NN}} \sum_{\underline{R}} e^{-i\underline{k}\cdot\underline{R}}\, \underline{\varepsilon}_s(\underline{k}) \cdot \left[\sqrt{\frac{M\omega_s(\underline{k})}{2\hbar}}\, u(\underline{R}) + i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\underline{k})}}\, P(\underline{R}) \right] \\ a^\dagger_{\underline{k}s} = \frac{1}{\sqrt{NN}} \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}}\, \underline{\varepsilon}_s(\underline{k}) \cdot \left[\sqrt{\frac{M\omega_s(\underline{k})}{2\hbar}}\, u(\underline{R}) - i \sqrt{\frac{1}{2\hbar M\omega_s(\underline{k})}}\, P(\underline{R}) \right] \end{cases}$$

E le regole di commutazioni canoniche:

$$\begin{cases} [u_\mu(\underline{R}), P_\nu(\underline{R}')] = i\hbar\, \delta_{\mu\nu}\, \delta_{\underline{R}\underline{R}'} \\ [u_\mu(\underline{R}), u_\nu(\underline{R}')] = [P_\mu(\underline{R}), P_\nu(\underline{R}')] = 0 \end{cases}$$

L'identità:

$$\sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}} = \begin{cases} N \text{ se } \underline{k} \in \text{RR} \\ 0 \text{ altrimenti} \end{cases}$$

e la relazione di ortonormalità dei vettori di polarizzazione conducono a:

$$[a_{\underline{k}s}, a^\dagger_{\underline{k}'s'}] = \delta_{\underline{k}\underline{k}'}\, \delta_{ss'} \quad \text{e} \quad [a_{\underline{k}s}, a_{\underline{k}'s'}] = [a^\dagger_{\underline{k}s}, a^\dagger_{\underline{k}'s'}] = 0$$

Invertendo le relazioni per $a_{\underline{k}s}$ e $a^\dagger_{\underline{k}s}$, si possono esprimere $\underline{u}(\underline{k})$ e $\underline{p}(\underline{k})$ in funzione di essi:

$$H = \underbrace{\sum_s \sum_{\underline{k}} \frac{\hbar\omega_s(\underline{k})}{4}(a_{\underline{k}s} - a^\dagger_{\underline{k}s})(a^\dagger_{\underline{k}s} - a_{\underline{k}s})}_{\text{PARTE CINETICA}} + \underbrace{\sum_{s\underline{k}} \frac{\hbar\omega_s(\underline{k})}{4}(a_{\underline{k}s} + a^\dagger_{\underline{k}s})(a^\dagger_{\underline{k}s} + a_{\underline{k}s})}_{\text{POTENZIALE}}$$

$$\left[\frac{1}{2M}\sum_{\underline{k}} p^2(\underline{k})\right]$$

$$\Rightarrow H = \sum_{s\underline{k}} \frac{\hbar\omega_s(\underline{k})}{2}\left(a^\dagger_{\underline{k}s}a_{\underline{k}s} + a^\dagger_{\underline{k}s}a_{\underline{k}s} + 1\right)$$

Ma $\omega_s(\underline{k})$ è pari in $\underline{k}$ $\Rightarrow$ la somma su $\underline{k}$ è uguale a quella su $+\underline{k}$.

Quindi, sfruttando le regole di commutazione per gli operatori di creazione e annichilazione:

$$\boxed{H = \sum_{\underline{k}s} \hbar\omega_s(\underline{k})\left(a^\dagger_{\underline{k}s}a_{\underline{k}s} + \frac{1}{2}\right)}$$

Questa hamiltoniana è quella di $3N$ oscillatori armonici sommati: 3 oscillatori, associati ognuno ad un vettore di polarizzazione, per ogni $\underline{k}$. Una hamiltoniana fattorizzabile in somma di termini che commutano ha autostati dati dal prodotto degli autostati di ogni termine e autovalori di ciascun termine:

$$\underbrace{E = \sum_{\underline{k}s}\left(n_{\underline{k}s} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_s(\underline{k})}_{\text{autovalori}}$$

Uno stato di H è completamente determinato da $3N$ numeri quantici $(n_{\underline{k}s})$, uno per ognuno dei $3N$ oscillatori indipendenti che rappresentano ognuno un modo normale di oscillazione del cristallo.

NB: $n_{\underline{k}s}$ = numero di eccitazione del modo normale

↳ mi dice quanti fononi modo normale eccitati individuati dalla pulsazione $\omega_s(\underline{k})$

NB 2: MODI NORMALI: oscillazioni del sistema in cui tutte le sue parti componenti vibrano di moto armonico e con la stessa frequenza

↳ ad ogni modo normale corrisponde una particolare frequenza
↳ ad una frequenza possono corrispondere più modi normali, in cui gli oscillatori hanno reciproci sfasamenti, che si mantengono invariati durante tutto il moto

- IL CALORE SPECIFICO DEI CRISTALLI -

CALORE SPECIFICO = dà una naturale informazione su quanti modi ci sono per eccitare un sistema, cioè di quanto sia facile eccitarlo

calore specifico alto = molti gradi di libertà eccitabili

▶ TEORIA CLASSICA:

Avendo introdotto le moto degli ioni attorno alla posizione di equilibrio individuata da un sito del RL, non possiamo più studiare le proprietà di un cristallo pensandolo come una struttura rigida, bensì dobbiamo mediare su tutte le possibili configurazioni; classicamente, la densità di energia termica è:

$$(*)\quad u = \frac{1}{V}\frac{\int d\Gamma\, e^{-\beta H}\, H}{\int d\Gamma\, e^{-\beta H}} \qquad \text{con:} \quad \begin{cases} \beta = 1/k_B T \\ d\Gamma = \prod_{\underline{R}} d\underline{u}(\underline{R})\, d\underline{P}(\underline{R}) \end{cases}$$

↳ elemento di volume dello spazio delle fasi

Più comodamente:

$$u = -\frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\int d\Gamma\, e^{-\beta H}$$

Operiamo il cambio di variabili:

$$\begin{cases} \underline{u}(\underline{R}) = \beta^{+1/2}\,\underline{\tilde{u}}(\underline{R}) \\ \underline{P}(\underline{R}) = \beta^{-1/2}\,\underline{\tilde{P}}(\underline{R}) \\ d\underline{u}(\underline{R}) = \beta^{-3/2}\, d\underline{\tilde{u}}(\underline{R}) \\ d\underline{P}(\underline{R}) = \beta^{-3/2}\, d\underline{\tilde{P}}(\underline{R}) \end{cases}$$

Da cui:

$$\int d\Gamma e^{-\beta H} = \int d\Gamma\, e^{-\beta\left(\sum_{\underline{R}}\frac{\underline{P}^2(\underline{R})}{2M} + U^{eq} + U^{harm}\right)} = \text{cambio variabili}$$

$$= e^{-\beta U^{eq}}\beta^{-3N}\int\prod_{\underline{R}} d\underline{\tilde{u}}(\underline{R})\, d\underline{\tilde{P}}(\underline{R})\exp\left[-\sum_{\underline{R}}\frac{\underline{\tilde{P}}^2(\underline{R})}{2M} - \frac{1}{2}\sum_{\underline{R}}\tilde{u}_\mu(\underline{R})\, D_{\mu\nu}(\underline{R}-\underline{R}')\,\tilde{u}_\nu(\underline{R})\right]$$

L'esponente dell'esponenziale NON dipende dalla temperatura, quindi, quando calcolo u:

$$u = -\frac{1}{V}\frac{\partial}{\partial\beta}\ln\left(e^{-\beta U^{eq}}\beta^{-3N}\cdot\text{costante}\right) = \frac{U^{eq}}{V} + \frac{3N}{V}k_B T$$

cioè:

$$u = u^{eq} + 3nk_B T$$

che, come atteso, si riduce a $u = u^{eq}$ quando $T = 0$

Dal momento che, a temperatura ambiente, $Tk_B \simeq 100\ eV$, è una correzione piccola ↔ è più facile valutare la correzione da apportare al caso statico in termini del calore specifico:

$$\blacktriangleright\quad C_V = \frac{\partial u}{\partial T} = 3nk_B$$

LEGGE DI DULONG E PETIT

che dipende solo da tale correzione dovuta a T.

La Legge di Dulong e Petit mostra che il calore specifico dovuto alle vibrazioni del reticolo consiste di un contributo pari a $3k_B$ per ione.

A $T \geq 100\,K$, il c_v si avvicina al valore di D e P, ma:

1. Quando la T scende, anche il c_v va a zero
2. Anche a T molto alte, il c_v NON raggiunge precisamente il valore $3nk_B$
   ↳ questo è dovuto al fatto che, ad alte T, l'approssimazione armonica non è più valida e i termini anarmonici diventano importanti

Il punto (1) non è spiegabile classicamente e serve il passaggio alla teoria quantistica.

▶ <u>TEORIA QUANTISTICA</u>:

In questo caso, la formula iniziale per la densità di energia meccanica $u(x)$ va sostituita con l'analogo quantomeccanico:

$$u = \frac{1}{V}\frac{\sum_i E_i e^{-\beta E_i}}{\sum_i e^{-\beta E_i}}$$

con: E_i = energia dell'i-esimo stato stazionario, data dagli autovalori dell'hamiltoniana armonica

↳ $H^{harm} = \sum_{\underline{k}} \frac{1}{2M} P^2(\underline{k}) + \frac{1}{2}\sum_{\underline{k}\underline{k}'} u_\mu(\underline{k}) D_{\mu\nu}(\underline{k}-\underline{k}') u_\nu(\underline{k}')$

Come prima, consideriamo un cristallo a N ioni come 3N oscillatori armonici indipendenti le cui frequenze corrispondono ai 3N modi normali classici.

Il contributo energetico totale è dato dalla somma dei singoli contributi dei modi normali:

$$E = \sum_{\underline{k}s}\left(n_{\underline{k}s} + \frac{1}{2}\right)\hbar\omega_s(\underline{k})$$

FONONI: invece di dire che il modo normale della branca S con vettore d'onda $\underline{k}$ è nel suo $n_{\underline{k}s}$-esimo stato eccitato, si può dire che, nel cristallo, ci sono $n_{\underline{k}s}$ fononi di tipo S con vettore d'onda $\underline{k}$. Un fonone è il quanto del campo di spostamento locale dalla posizione di equilibrio e descrive quello che, in teoria classica, è il suono.

↳ <u>NB</u>: poiché il generico stato eccitato può contenere un numero qualunque di fononi, questi dunque obbediscono alla statistica di Bose

Per valutare l'energia meccanica, introduciamo la quantità:

$$f = \frac{1}{V}\ln\left(\sum_i e^{-\beta E_i}\right)$$

tale che $u = -\frac{\partial f}{\partial \beta} = -\frac{1}{V}\frac{1}{\sum_i e^{-\beta E_i}}\left(-\sum_i E_i e^{-\beta E_i}\right)$

Da cui $f = \frac{1}{V} \ln\left(\sum_{ks} e^{-\beta \sum_{ks} (n_{ks} + \frac{1}{2}) \hbar\omega_s(k)} \right) =$

$= \frac{1}{V} \ln\left(\sum_{ks} \prod_{ks} e^{-\beta \hbar\omega_s(k)(n_{ks} + \frac{1}{2})} \right) =$ invertito $\sum$ e $\prod$

$= \frac{1}{V} \ln\left[\prod_{ks} e^{-\frac{\beta\hbar\omega_s(k)}{2}} \sum_{0}^{\infty} n_{ks} \left(e^{-\beta\hbar\omega_s(k)} \right)^{n_{ks}} \right] =$

$= \frac{1}{V} \ln\left[\prod_{ks} e^{-\frac{\beta\hbar\omega_s(k)}{2}} \frac{1}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s(k)}} \right] =$

$= \underline{\frac{1}{V} \sum_{ks} \ln\left(\frac{e^{-\frac{\beta\hbar\omega_s(k)}{2}}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s(k)}} \right)}$

$\Rightarrow \underline{u} = + \frac{\partial f}{\partial \beta} = \frac{1}{V} \sum_{ks} \hbar\omega_s(k) \frac{\frac{1}{2} - \frac{1}{2} e^{-\beta\hbar\omega_s(k)} + e^{-\beta\hbar\omega_s(k)}}{1 - e^{-\beta\hbar\omega_s(k)}} =$

$= \frac{1}{V} \sum_{ks} \frac{\hbar\omega_s(k)}{2} \left[\frac{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} + 1}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1} \right] =$

$= \frac{1}{V} \sum_{ks} \frac{\hbar\omega_s(k)}{2} \left[\frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1} + \frac{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1 + 1}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1} \right] =$

$= \frac{1}{V} \sum_{ks} \frac{\hbar\omega_s(k)}{2} \left(1 + \frac{2}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1} \right) =$

$= \underline{\frac{1}{V} \sum_{ks} \hbar\omega_s(k) \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1} \right)}$

Confrontando il risultato per u con la formula di E per il contributo fotonico all'energia, si ha:

$$\blacktriangleright \boxed{n_{ks} = \frac{1}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1}} \quad \underline{\text{FATTORE DI BOSE-EINSTEIN}}$$

↳ n_{ks} è il peso statistico che mi dice quale è il numero medio di fotoni di tipo k,s all'equilibrio termico a temperatura T.

NB: Se parliamo di Bose-Einstein, allora siamo nel grancanonico, in cui solitamente compare il potenziale chimico μ.
In questo caso, $\mu = 0$ proprio perché i fotoni seguono la statistica di Bose e il loro numero non è conservativo.

In questa teoria, il calore specifico NON è più una COSTANTE:

↳ $$\boxed{C_V = \frac{1}{V} \sum_{ks} \frac{\partial}{\partial T} \frac{\hbar\omega_s(k)}{e^{\beta\hbar\omega_s(k)} - 1}} \quad (*)$$

Abbiamo 3 casi:

1. LIMITE DI ALTE TEMPERATURE:

Per $\boxed{\hbar\omega/k_BT \ll 1}$, l'esponenziale in (*) è piccolo e posso espandere:

$$\frac{1}{e^x-1} \simeq \frac{1}{x+\frac{x^2}{2}+\frac{x^3}{6}+\dots} \simeq \frac{1}{x}\Big[\underbrace{1}_{(1)}-\underbrace{\frac{x}{2}}_{(2)}+\underbrace{\frac{x^2}{12}}_{(3)}+\dots\Big]$$

Tenendo solo il contributo (1), la (*) torna ad essere la legge classica di Dulong e Petit. Gli altri contributi sono correzioni a tale legge.

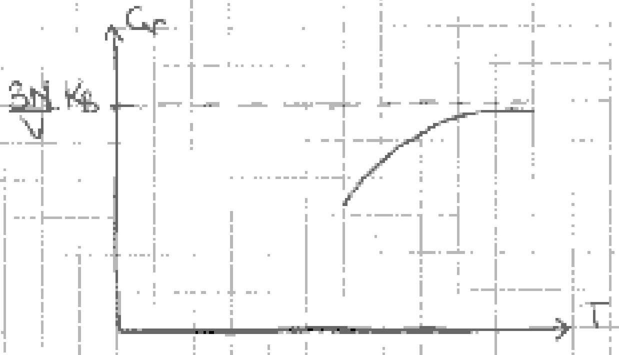
- $$C_v^{(1)} = \frac{1}{V}\sum_{ks}\frac{\partial}{\partial T}\frac{\hbar\omega_s(k)}{\hbar\omega_s(k)}k_BT = \frac{1}{V}k_B\underbrace{\sum_{ks}1} = \frac{3N}{V}k_B$$

  ↳ # di gradi di libertà che posso eccitare = 3N

Il contributo (2) mi dà un termine indipendente da T ↦ quando derivo, scompare e NON contribuisce al C_v.

Il contributo (3) fornisce una correzione dominante a basse temperature, o meglio, cominciando a scendere.

- $$C_v^{(3)} = \frac{1}{12V}\sum_{ks}\frac{\partial}{\partial T}\frac{k_BT}{\hbar\omega_s(k)}\hbar\omega_s(k)\left(\frac{\hbar\omega_s(k)}{k_BT}\right)^2 = -\frac{1}{12V}\frac{\hbar^2}{(k_BT^2)}\sum_{ks}\omega_s^2(k)$$



Ad altissime T, domina il contributo (1) di Dulong e Petit.

Scendendo, appare la correzione dovuta al contributo (3)

2. LIMITE DI BASSE TEMPERATURE:

Per $\boxed{\hbar\omega/k_BT \gg 1}$, il fattore di Bose-Einstein sopprime sia i modi ottici che gli stati più alti dei modi acustici ↦ non riesco ad eccitarle.

In generale: quando ho una qualunque funzione di $\underline{k}$ abbastanza dolce su tutti i valori di $\underline{k}$ permessi, posso procedere così:

dato che i $\underline{k}$ distano tra loro $\frac{2\pi}{L}$, un volumetto in spazio $\underline{k}$ è pari a:

$\Delta\underline{k} = \frac{(2\pi)^3}{V}$ e posso scrivere:

$$\sum_{\underline{k}} F(\underline{k}) = \frac{V}{(2\pi)^3}\sum_{\underline{k}} F(\underline{k})\Delta\underline{k}$$

↳ funzione dolce $\forall\, \underline{k}$

Nel limite di volume infinito, cioè per $\Delta k \mapsto 0$:

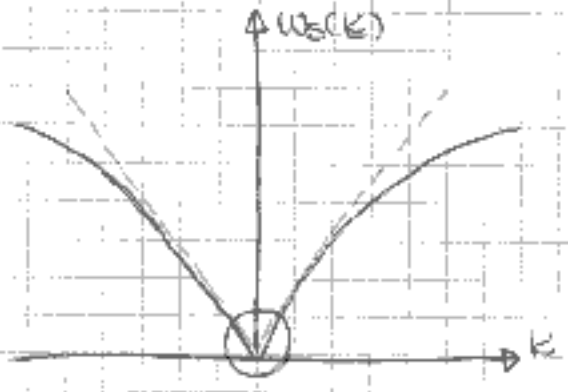
$$\sum_{\underline{k}} F(\underline{k})\,\Delta\underline{k} \longmapsto \int d\underline{k}\, F(\underline{k})$$ purché $F(\underline{k})$ non vari troppo su distanze $\sim 2\pi/L$

$$\Rightarrow \lim_{V\mapsto\infty} \frac{1}{V}\sum_{\underline{k}} F(\underline{k}) = \int \frac{d\underline{k}}{(2\pi)^3} F(\underline{k})$$

Il limite da $V \mapsto \infty$ è una approssimazione accettabile per sistemi fisici macroscopicamente grandi.

Per studiare il limite di basse temperature scriviamo quindi:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T}\sum_s \int_{1^a BZ} \frac{d\underline{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar\omega_s(\underline{k})}{e^{\beta\hbar\omega_s(\underline{k})} - 1}$$



Considerando che, a contribuire a C_V, sono solo gli stati con $k \to 0$, possiamo fare delle ipotesi semplificative:

1. Anche se il cristallo ha una base poliatomica, trascuriamo le branche ottiche
2. Sostituiamo alla normale relazione di dispersione ($\omega = \omega_s(\underline{k})$), una relazione lineare valida a grandi lunghezze d'onda.

Dato che nelle branche acustiche $\omega(k) \to 0$ per $k \to 0$, gli stati corrispondenti a questi k contribuiscono a C_V in modo significativo

$$\omega = c_s(\hat{\underline{k}})\,k \quad \longmapsto \text{(fig)}$$

3. Estendiamo l'integrale dalla 1ª BZ a tutto lo spazio-$\underline{k}$, perché l'integrando è trascurabilmente piccolo tranne quando $\hbar c_s(\hat{\underline{k}})k \sim k_B T$, cioè a $k \sim 0$

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T}\sum_s \int \frac{d\underline{k}}{(2\pi)^3} \frac{\hbar c_s(\hat{\underline{k}})k}{e^{\beta\hbar c_s(\hat{\underline{k}})k} - 1} = \quad \text{passo in sferiche e sostituisco } \beta\hbar c_s(\hat{\underline{k}})k = x$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\sum_s \frac{(k_B T)^4}{\hbar^3 (2\pi)^3}\int \frac{d\Omega}{c_s^3(\hat{\underline{k}})}\int_0^\infty dx \frac{x^3}{e^x - 1} = \quad \int_0^\infty \to \pi^4/15$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\frac{(k_B T)^4}{2\pi^2\hbar^3}\frac{3\pi^4}{15}\left[\frac{1}{3}\sum_s \int \frac{d\Omega}{4\pi}\frac{1}{c_s^3(\hat{\underline{k}})}\right] = \frac{1}{c^3} \text{ velocità dei fononi mediata sull'angolo solido}$$

$$= \frac{\partial}{\partial T}\frac{\pi^2}{10}\frac{(k_B T)^4}{(\hbar c)^3} = \underline{\frac{2\pi^2}{5} k_B^4 \left(\frac{T}{\hbar c}\right)^3}$$

3. CASO DI TEMPERATURE INTERMEDIE:

La forma di calore specifico trovata nel limite di basse temperature, richiede che $k_B T/\hbar$ sia piccolo rispetto a tutte le frequenze dei fononi che non stanno nella zona dello spettro lineare, ovvero T deve essere molto al di sotto della temperatura ambiente.
Abbiamo inoltre visto che la legge di Dulong e Petit cessa di valere appena si scende sotto la temperatura ambiente.
Esiste quindi un ampio intervallo di temperatura in cui non possiamo applicare le considerazioni fatte nei due limiti.

MODELLO DI DEBYE Tutte le branche dello spettro vibrazionale sono sostituite da 3 branche, tutte caratterizzate da $\omega = ck$.
Inoltre, l'integrale sulla 1ª ZB è sostituito da uno su una sfera di raggio k_D tale che contenga ESATTAMENTE N volte k. (N = # ioni del cristallo)
Si ha:

$$\Delta k^3 = \left(\frac{2\pi}{L}\right)^3 \quad \mapsto \text{volume di un cubetto nella } 1^a ZB$$

Uguaglio il volume della sfera di raggio k_D al volume occupato da tutti i cubetti nella 1ª ZB:

$$\frac{4}{3}\pi k_D^3 = \frac{8\pi^3}{L^3} N \quad \mapsto \quad k_D^3 = 6\pi^2 \frac{N}{V}$$

Integrando in coordinate sferiche, l'espressione del calore specifico diventa:

$$C_V = \frac{\partial}{\partial T} \textcircled{3} \frac{\Sigma_s}{2\pi^2} \hbar c \int_0^{k_D} dk \frac{k^3}{e^{\beta\hbar ck} - 1} =$$

$$= \frac{3\hbar c}{2\pi^2} \int_0^{k_D} dk\, k^3 \frac{e^{\beta\hbar ck}}{(e^{\beta\hbar ck} - 1)^2} \left(\frac{\hbar k c}{k_B T^2}\right) = \text{pongo: } \frac{\hbar ck}{k_B T} = x$$

definisco:

$\omega_D = k_D c$ FREQUENZA DI DEBYE

$\mapsto k_B T_D = \hbar\omega_D = \hbar c k_D$

↳ TEMPERATURA DI DEBYE: è la temperatura sopra la quale inizio ad eccitare tutti i modi del sistema

$$C_V = \textcircled{9} n k_B \left(\frac{T}{T_D}\right)^3 \int_0^{T/T_D} dx \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2}$$ CALORE SPECIFICO

↳ ricordo: $n = \frac{k_D^3}{6\pi^2}$

MODELLO DI EINSTEIN Mentre per le branche acustiche il modello di Debye fornisce una buona approssimazione, per le branche ottiche occorre usare il modello di Einstein.
Questo consiste nell'assegnare a ciascuna branca ottica una pulsazione ω_E indipendente dal k.

Ciascuna branca ottica contribuisce all'energia termica con un termine:

$$\sim \frac{n\hbar\omega_E}{e^{\hbar\omega_E/kT} - 1}$$

MISURA SPETTRO DEI FONONI: SCATTERING DI NEUTRONI

Il fonone è una QUASIPARTICELLA (= entità di tipo particellare identificata con sistemi fisici contenenti particelle interagenti - l'intero sistema può quindi essere considerato come una particella EFFETTIVA libera, cioè non interagente) che descrive un quanto di vibrazione in un reticolo cristallino rigido.

I fononi sono la controparte quantistica di quello che in meccanica classica è noto come sviluppo in modi normali, ovvero la scomposizione delle vibrazioni in "vibrazioni elementari" (detti modi normali), che permette di vedere tutte le vibrazioni come sovrapposizione dei modi normali.

Anche nei fononi si può osservare il dualismo onda-particella, ovvero la presenza contemporanea di proprietà delle onde e delle particelle.

"RELAZIONE di DISPERSIONE" = nel caso di fenomeni ondulatori, è espressa in termini della frequenza angolare ω in funzione del vettore d'onda $\underline{k}$
↳ di base è la relazione tra l'energia del sistema e la corrispondente quantità di moto

▶ LEGGI DI CONSERVAZIONE:

Un neutrone di impulso $\underline{p}$ avrà energia: $E = \frac{p^2}{2M_n}$. Facendolo incidere su un cristallo, avrà:

$$\underline{p}' \text{ con } E' = \frac{p'^2}{2M_n}$$

In approssimazione armonica, la variazione di energia del cristallo che passa dallo stato $n_{\underline{k}s}$ allo stato $n'_{\underline{k}s}$ è:

↳ $\boxed{E' - E} = \boxed{-\sum_{\underline{k}s} \hbar\omega_{\underline{k}s} \Delta n_{\underline{k}s}}$ (con: $\Delta n_{\underline{k}s} = n'_{\underline{k}s} - n_{\underline{k}s}$)
a meno che

Per la conservazione dell'energia, questa sarà uguale alla variazione di energia del neutrone incidente.
La seconda legge che può essere sfruttata per ricavare informazioni è la conservazione del momento cristallino:

↳ $\boxed{\underline{p}' - \underline{p}} = \boxed{-\sum_{\underline{k}s} \hbar\underline{k}\, \Delta n_{\underline{k}s} + \hbar\underline{G}}$

con: $\underline{G}$ = vettore del R.R.

Ciò che si conserva NON è la quantità di moto totale, ma una quantità che differisce da questa per un vettore del RR.

Questa è una conseguenza di una simmetria nell'hamiltoniana d'interazione neutrone-neutrone:

$$H_I = \sum_{\underline{R}i} \Phi(\underline{r}_i - \underline{R} - \underline{u}(\underline{R}))$$

invariante sotto la trasformazione ($\underline{R}_0$ vettore $\in$ RL):

$$\begin{cases} \underline{r}_i \mapsto \underline{r}_i + \underline{R}_0 & (*) \\ \underline{u}(\underline{R}) \mapsto \underline{u}(\underline{R} - \underline{R}_0) \end{cases}$$

NB Questa simmetria è DIVERSA dalla simmetria per traslazioni:

$$\begin{cases} \underline{r}_i \to \underline{r}_i + \underline{r}_0 \\ \underline{u}(\underline{R}) \to \underline{u}(\underline{R}) + \underline{r}_0 \end{cases}$$

che dà la conservazione della quantità di moto totale

Il calore specifico, in presenza di p branche ottiche, sarà quindi:

$$\Rightarrow \boxed{C_V^{optic}} = pnk_B \cdot \frac{\left(\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}\right)^2 e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}}}{\left(e^{\frac{\hbar\omega_E}{k_BT}} - 1\right)^2}$$

- Per $T \gg T_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B} \Rightarrow$ ciascun modo ottico contribuisce con un termine costante (in accordo con Dulong e Petit) $\sim \frac{Nk_B}{V}$
- Per $T \ll T_E = \frac{\hbar\omega_E}{k_B} \Rightarrow$ il contributo del calore specifico proveniente dai modi ottici decresce esponenzialmente, coerentemente con l'impossibilità di eccitare termicamente i modi ottici a bassa temperature

Può venir detto che T_{R_0} è una COSTANTE del MOTO e che, se il cristallo a $t=0$ è in un autostato di T_{R_0}, rimane per tutta l'evoluzione!

Lo stato $|n_{ks}\rangle$ non è autostato dell'hamiltoniana totale, tuttavia durante l'evoluzione, questo deve rimanere autostato di T_{R_0}, con lo stesso autovalore che aveva a $t=0$.

$$\begin{cases} t=0: \quad T_{R_0}|n_{ks}\rangle = e^{i\sum_{ks} K n_{ks} R_0}\,|n_{ks}\rangle \\ t\neq 0: \quad T_{R_0}|n_{ks}\rangle = e^{i\sum_{k's} K' n_{k's} R_0}\,|n_{k's}\rangle \end{cases}$$

Dobbiamo imporre $(\forall R_0 \in BL)$ $\quad e^{i\sum_{ks} K n_{ks} R_0} = e^{i\sum_{k's} K' n_{k's} R_0}$

$$\mapsto \exp\left[i\left(\underline{\textstyle\sum_{ks} K n_{ks}} - \sum_{k's} K' n_{k's}\right) R_0\right] = 1$$

deve essere un vettore del RR: $\underline{\sum_{ks} K n_{ks} = \sum_{k's} K' n_{k's} + G}$

La H non è invariante per traslazioni spaziali qualsiasi, quindi non ho la conservazione della quantità di moto totale.

La nuova legge di conservazione è legata alla simmetria introdotta dalla struttura periodica del BL.

▶ SCATTERING A ZERO FONONI:

Gli stati iniziale e finale del cristallo coincidono, quindi applicando le due leggi di conservazione si ottiene, per il neutrone, che l'energia è conservata e che l'impulso varia di una quantità $= \hbar K$, con $K \in R.R.$

$$\begin{cases} \vec{p} = \hbar\vec{q} \\ \vec{p}' = \hbar\vec{q}' \end{cases} \qquad (\vec{q}' = \vec{q} + K)$$

coincide con la condizione di Von Laue che ci dà un picco di Bragg nello scattering elastico

▶ SCATTERING A UN FONONE:

In questo caso, il neutrone assorbe o emette un fonone.

Nel caso di fonone assorbito, la conservazione di energia e momento cristallino ci dà:

$$\begin{cases} E' = E + \hbar\omega_s(K) & (1) \\ \vec{p}' = \vec{p} + \hbar K + \hbar\underline{K} & (2) \end{cases}$$

dalla (2) ricaviamo:

$$K = \frac{1}{\hbar}(\vec{p}' - \vec{p}) - \underline{K}$$

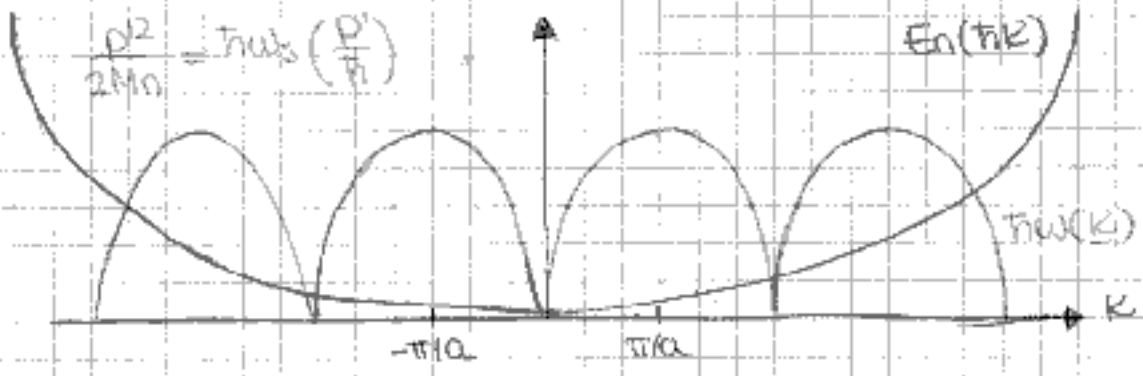
che, sostituendolo nella (1), possiamo trascurare $\underline{K}$, data la periodicità della ω_s:

$$\omega_s(K \pm \underline{K}) = \omega_s(K)$$

Otteniamo quindi:

$$\begin{cases} E' = E + \hbar\omega_S\left(\dfrac{\vec{p}'-\vec{p}}{\hbar}\right) & \text{fonone assorbito} \\ E' = E - \hbar\omega_S\left(\dfrac{\vec{p}'-\vec{p}}{\hbar}\right) & \text{fonone emesso} \end{cases}$$

Se $\underline{E=0}$, non ci sono soluzioni per l'emissione di fononi, tuttavia è sempre possibile l'assorbimento di un fonone:



Il fatto che le due curve ammettono sempre almeno una intersezione, segue dal fatto che mentre l'energia del neutrone per piccoli p' decresce quadraticamente, la $\omega_S(p'/\hbar)$ decresce linearmente nelle branche acustiche ma è circa costante in quelle ottiche.

↳ Quindi l'energia del neutrone, almeno per piccoli p', è sempre minore di quella del fonone

Il fatto che solitamente ci sono più soluzioni è dovuto al fatto che le energie in gioco dei neutroni sono piccole rispetto al massimo di $\omega_S(k)$.

3/11/16

— DENSITA' DEGLI STATI —

Eravamo arrivati a capire che potevamo passare da: $\underbrace{\frac{1}{V}\sum_{\underline{k}} F(\underline{k}) \frac{(2\pi)^3}{L^3} \frac{L^3}{(2\pi)^3}}_{\text{vol. LIMITE BASSE TEMPERATURE}}$ $\to d^3k$

all'integrale:

$$\frac{V}{V}\int \frac{d^3k}{(2\pi)^3} F(\omega(\underline{k}))$$

Se la F dipende da $\underline{k}$ attraverso ω, posso pensare di passare ad integrare in ω:

$\hookrightarrow \int d\omega\, F(\omega)\, g(\omega)$ → jacobiano della trasformazione, corrisponde alla DENSITA' DEGLI STATI

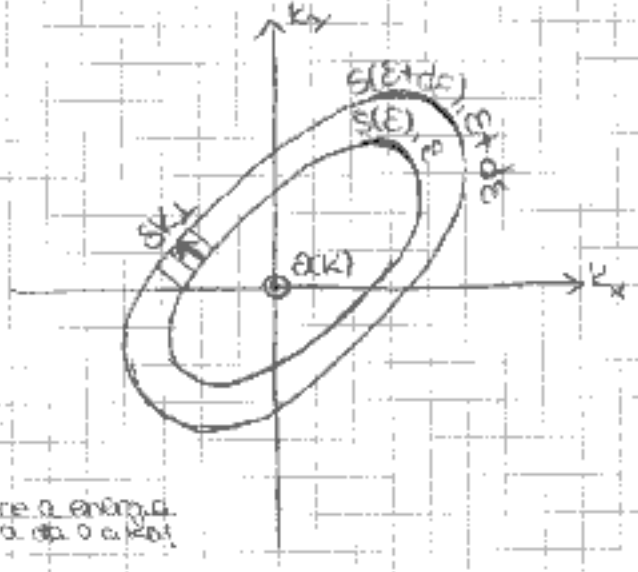
ω vale per i fononi, in generale g e' funzione dell'energia ε:

$g(\varepsilon)d\varepsilon \Rightarrow$ # di stati k eccitati nell'intervallo $[\varepsilon \div \varepsilon + d\varepsilon]$ per unità di volume

Per calcolare $g(\varepsilon)$, devo contare gli stati k tali che: $\varepsilon \leq \varepsilon(k) \leq \varepsilon + d\varepsilon$ cioè:

$$g(\varepsilon)d\varepsilon = \int_{S_n(\varepsilon)} \frac{d^3k}{8\pi^3} \times \begin{cases} 1 & \text{se } \varepsilon \leq \varepsilon(k) \leq \varepsilon + d\varepsilon \\ 0 & \text{altrimenti} \end{cases} =$$

$$= \int_{S_n(\varepsilon)} \frac{dS\, \delta k_\perp}{8\pi^3}$$



poiche': $\delta k_\perp \parallel \nabla_k \varepsilon(k)$, sviluppo:

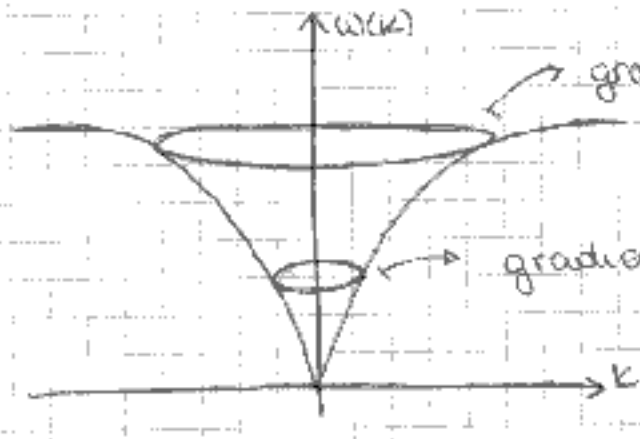
$\varepsilon + d\varepsilon \simeq \varepsilon + |\nabla_k \varepsilon_k|\, \delta k_\perp$

$\Rightarrow \delta k_\perp = \frac{d\varepsilon}{|\nabla_k \varepsilon_k|}$

$\Rightarrow \int_{S_n(\varepsilon)} \frac{dS}{8\pi^3} \frac{d\varepsilon}{|\nabla_k \varepsilon_k|} = g(\varepsilon)d\varepsilon$

S_n = superficie a energia costante, va da 0 a k_0

$\hookrightarrow \underline{g(\varepsilon) = \int_0^{k_0} \frac{d\bar{k}}{8\pi^3} \frac{1}{|\nabla_k \varepsilon_k|}}$ DENSITA' DEGLI STATI



gradiente piccolo $\Rightarrow$ ε cresce piano $g(\varepsilon)$ e' grande

gradiente grande $\Rightarrow$ ε cresce rapidamente $g(\varepsilon)$ e' piccola

10/11/16

– LIVELLI ELETTRONICI IN POTENZIALE PERIODICO –

Nell'approssimazione di elettroni indipendenti, le interazioni elettrone-elettrone sono rappresentate da un potenziale effettivo del singolo elettrone, $U(r)$. Qualsiasi sia la forma di $U(r)$, se consideriamo un cristallo perfettamente periodico, abbiamo che il potenziale soddisfa la condizione:

$$U(r) = U(r + R)$$

Consideriamo lo spazio r in cui mettiamo gli ioni del reticolo:

ognuno è immerso in un potenziale elettrostatico che fa sì che gli elettroni tendano ad andare sugli ioni

trasf. di Fourier

$$U(r) = \sum_K e^{iK\cdot r} U_K^{(r)} = \sum_K \underbrace{e^{iK\cdot R}}_{1} e^{iK\cdot r} U_K^{(r+R)} = U(r+R)$$

$\Rightarrow e^{iK\cdot R} = 1$; i K possibili sono quelli che soddisfano questa condizione quindi sono i K del reticolo reciproco: $K \in RR$

con:

$$U_K = \frac{1}{(V)} \int_{cella} dr\, e^{-iK\cdot r} U(r)$$ (è la antitrasformata)

→ volumetto della cella elementare del reticolo è EQUIVALENTE se sommo su tutte le celle, cioè integro sul volume totale

Consideriamo la funzione periodica nel R.R.:

$\phi(K) = \phi(K + G)$ ⟼ posso rappresentarla come una antitrasformata

$$\phi(K) = \sum_R e^{iK\cdot R} \phi_R \longmapsto \phi_R = \frac{V}{(2\pi)^3} \int dK\, e^{-iK\cdot R} \phi(K)$$

$V = b_1 \cdot (b_2 \wedge b_3)$

$\Rightarrow V = a_1 \cdot (a_2 \wedge a_3)$

Finora abbiamo considerato la periodicità su distanze interatomiche ($\sim$ Å). Adesso vogliamo considerare la periodicità sulle dimensioni del cristallo: reputo il cristallo e impongo delle condizioni periodiche al bordo (BORN – VON KARMAN)

↳ $u(r) = u(r + N_i a_i)$,

I vettori del reticolo reciproco sono: $K = \frac{m_1}{N_1} b_1 + \frac{m_2}{N_2} b_2 + \frac{m_3}{N_3} b_3$

La dimensione della singola cella è: $\Delta K = \frac{(2\pi)^3}{V}$

▶ **TEOREMA DI BLOCH**: consideriamo gli elettroni che nel reticolo sono soggetti a un potenziale periodico $U(r) = U(r+R)$

L'equazione di Schrödinger che li descrive è:

$$H\psi = \left(-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + U(r)\right)\psi = E\psi$$

con: $\begin{cases} U_{nk}(r) = U_{nk}(r+R) \\ \psi_{nk}(r) = e^{ik\cdot r}\, U_{nk}(r) \end{cases}$

Il teorema di Bloch stabilisce che, dato U periodico, posso risolvere l'equazione di Schrödinger trovando soluzioni della forma di $\psi_{nk}(r)$, dipendenti da U_{nk} che ha la stessa periodicità del reticolo.

↳ $\psi_{nk}(r+R) = e^{ik\cdot R}\, e^{ik\cdot r}\, U_{nk}(r+R) = e^{ik\cdot R}\, e^{ik\cdot r}\, U_{nk}(r) = e^{ik\cdot R}\,\psi_{nk}(r)$

• DIMOSTRAZIONE #1:

Per ogni R del BL, definiamo l'operatore: $T_R f(r) = f(r+R)$

Assumendo che H sia invariante per traslazioni:

$$T_R(H\psi) = H(r+R)\psi(r+R) = H(r)\psi(r+R) = H(r)\,T_R(\psi(r))$$

Da ciò: $[T_R, H] = 0$

$\begin{cases} H\psi = E\psi \\ T_R\psi = C(R)\psi \end{cases}$ due operatori commutano $\Leftrightarrow$ esiste una base comune di autostati

→ il gruppo delle traslazioni è un gruppo abeliano

Si ha: $T_R T_{R'}\psi = T_{R'} T_R\psi = T_{R+R'}\psi = C(R+R')\psi$

$C(R)\,T_{R'}\psi = C(R)C(R')\psi$

Inoltre, $C(R)C(R') = C(R+R')$ è una proprietà che soddisfano gli esponenziali, quindi scelgo: $\begin{cases} C(a_i) = e^{2\pi i x_i} \\ R = a_i \text{ traslo di un passo in direzione } i \end{cases}$

Se traslo di n passi in tutte le i direzioni: $R = n_1 a_1 + n_2 a_2 + n_3 a_3$

$\Rightarrow C(R) = [C(a_1)]^{n_1}[C(a_2)]^{n_2}[C(a_3)]^{n_3} = e^{ik\cdot R} = e^{i2\pi n_i x_i}$

ma: $k = x_1 b_1 + x_2 b_2 + x_3 b_3$ quindi, se voglio che $C(R) = e^{2\pi i x_i}$, deve valere: $a_i \cdot b_j = 2\pi\delta_{ij}$

Ho trovato così che: $C(R)\psi(r) = e^{ik\cdot R}\psi(r) = \psi(r+R)$

• DIMOSTRAZIONE #2:

Imponendo le condizioni periodiche al bordo, sto richiedendo che:

$$\psi(\underline{r}) = \psi(\underline{r} + N_i \underline{a}_i)$$

Se vale il teorema di Bloch, allora: $\psi(\underline{r}) = \psi(\underline{r} + N_i \underline{a}_i) = e^{i\underline{k}\cdot(N_i \underline{a}_i)}\psi(\underline{r})$

$$\Rightarrow e^{i\underline{k}\cdot(N_i \underline{a}_i)} = 1$$

Poiché: $\underline{k} = \frac{m_1}{N_1}\underline{b}_1 + \frac{m_2}{N_2}\underline{b}_2 + \frac{m_3}{N_3}\underline{b}_3$ si ha: $e^{2\pi i N_i \underline{x}_i} = 1 \Rightarrow \underline{x}_i = \frac{m_i}{N_i}$

Fatta questa considerazione, scrivo la funzione d'onda:

$$H\psi(\underline{r}) = \varepsilon\psi(\underline{r}) \qquad \text{con:} \begin{cases} H(\underline{r}) = H(\underline{r} + \underline{R}) \\ \psi(\underline{r}) = \sum_q c_q e^{i\underline{q}\cdot\underline{r}} \end{cases}$$

Poiché il potenziale $U(\underline{r})$ è periodico nel reticolo, la $\psi(\underline{r})$ conterrà solo le onde piane con quella stessa periodicità, cioè i vettori dei R, R.

Studiamo il potenziale:

$$U(\underline{r}) = U(\underline{r} + \underline{R}) = \sum_G U_G e^{i\underline{G}\cdot\underline{r}}$$

I coefficienti di Fourier U_G sono dati da: $U_G = \frac{1}{V}\int d\underline{r}\, e^{-i\underline{G}\cdot\underline{r}} U(\underline{r})$

con proprietà:

→ lo posso scegliere perché il potenziale è sempre definito a meno di una costante

$$\begin{cases} \boxed{U_0 = 0} \\ U(\underline{r}) = U(-\underline{r}) \\ U_G^* = U_{-G} \end{cases}$$

→ stiamo considerando cristalli simmetrici per inversione

• $U_G = U_{-G} = U_G^* \Rightarrow$ $\underline{U_G \text{ REALE}}$

Sostituiamo la $\psi(\underline{r})$ espansa nell'equazione di Schrödinger:

$$\begin{cases} \frac{P^2}{2m}\psi = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi = \sum_q \frac{\hbar^2}{2m} q^2 c_q e^{i\underline{q}\cdot\underline{r}} \\ U\psi = \left(\sum_G U_G e^{i\underline{G}\cdot\underline{r}}\right)\left(\sum_q e^{i\underline{q}\cdot\underline{r}} c_q\right) = \sum_{Gq} U_G c_q e^{i\overbrace{(\underline{G}+\underline{q})}^{q'}\cdot\underline{r}} = \end{cases}$$

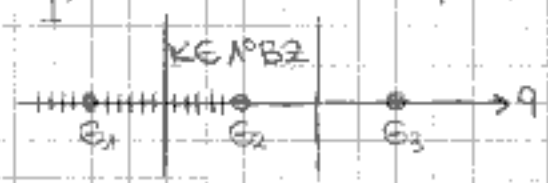
$$= \sum_{Gq'} U_G c_{q'-G} e^{i\underline{q}'\cdot\underline{r}} = \sum_{G'q} U_{G'} c_{q-G'} e^{i\underline{q}\cdot\underline{r}}$$

→ è questo che è nullo, perché sommo su un set di vettori lin. indip.

$$\Rightarrow 0 = (H - \varepsilon)\psi = \sum_q e^{i\underline{q}\cdot\underline{r}}\left[\left(\frac{\hbar^2}{2m}q^2 - \varepsilon\right)c_q + \sum_{G'} U_{G'} c_{q-G'}\right]$$

→ sto sommando su i q

Mi conviene però scegliere G tale che, qualunque q scelga, ho $\underline{k}$ all'interno della 1ª ZB ($q = k - G$)



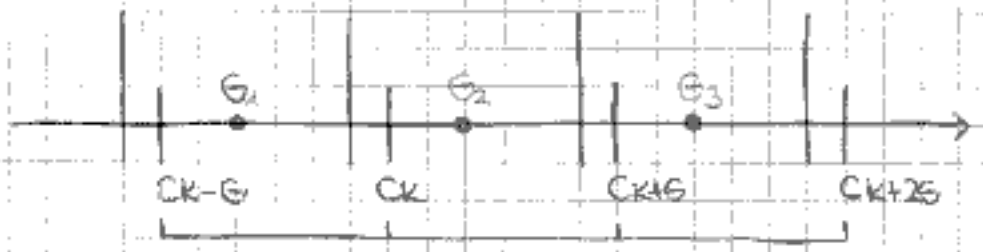
$$\Rightarrow \left(\frac{\hbar^2}{2m}(k-G)^2 - \varepsilon\right)c_{k-G} + \sum_{G'} U_{G'} c_{k-G-G'} = 0$$

Rinomino shiftando $G' \mapsto G' - G$:

$$\left(\frac{\hbar^2}{2m}(k-G)^2 - \varepsilon\right) c_{k-G} + \sum_{G'} U_{G'-G}\, c_{k-G'} = 0 \quad (*)$$

↳ Sto accoppiando c_q e $c_{q-G'}$: se G' fosse stato un punto qualunque sull'asse q, avrei avuto matrice di dimensioni enormi.
Invece, avendo potuto sviluppare il potenziale solo su alcuni G discreti e non tutti come tutti i q che soddisfano Born-Von Karman (questo grazie a $U(r) = U(r+R)$), ho una cosa molto più approcciabile!

ACCOPPIO SOLO:



Per k l'esatto della PBZ, il set di equazioni $(*)$ per tutti i vettori G del RR accoppia solo quei coefficienti $c_k, c_{k-G}, c_{k-2G}, \dots$ i cui vettori d'onda differiscono da k dal loro vettore nel reciproco.

Così abbiamo disaccoppiato il problema originale, separandolo in N problemi indipendenti.

Quindi si mescolano tra loro solo le onde piane di base che hanno i c_q che si accoppiano:

$$\psi_k(r) = \sum_G c_{k-G}\, e^{i(k-G)\cdot r}$$

Vediamo la proprietà della $\psi_k(r)$:

$$\psi_k(r) = e^{ik\cdot r} \underbrace{\sum_G c_{k-G} e^{-iG\cdot r}}_{\to\, u_k(r) = u_k(r+R)}$$

poiché:

$$u(r+R) = \sum_G c_{k-G} e^{-iG\cdot(r+R)} = e^{-iG\cdot R} \sum_G c_{k-G} e^{-iG\cdot r} =$$

$$= \underbrace{e^{-iG\cdot R}}_{\text{↳ ma } G \in RR \,\mapsto\, e^{iG\cdot R} = 1}\, u(r) = u(r)$$

In pratica, abbiamo costruito le soluzioni dell'equazione di Schrödinger in base alle condizioni periodiche al bordo, riducendo il problema a blocchi.

PRECISAZIONI SUL TEOREMA

15/11/16

1. Studiare un sistema con un potenziale generico su tutto l'asse reale è complicato: prendo un tratto L abbastanza grande da non cambiare la fisica

così non sono permessi tutti i q su r, ma solo quelli distanti $2\pi/L$

→

Se stabilisco poi che ai bordi di L ci siano condizioni periodiche: $H(\Gamma) = H(\Gamma + R)$

$\mapsto \psi_{n\underline{k}}(\Gamma) = e^{i\underline{k}\cdot\Gamma} u_{n\underline{k}}(\Gamma)$

o, equivalentemente $\mapsto \psi_{n\underline{k}}(\Gamma + R) = e^{i\underline{k}\cdot R} \psi_{n\underline{k}}(\Gamma)$

Queste 2 relazioni equivalenti vanno sotto il nome di teorema di Bloch, e mi dicono che l'autostato dell'hamiltoniana periodica è scrivibile come un fattore di fase per una funzione che ha la stessa periodicità del BL:

$\hookrightarrow \psi_{n\underline{k}} = e^{i\underline{k}\cdot\Gamma} \underbrace{\sum_{\underline{K}} (c_{\underline{k}-\underline{K}}) e^{-i\underline{K}\cdot\Gamma}}_{u(\Gamma) = u(\Gamma+R)}$

Sto mescolando $\underline{k}, \underline{k}+\underline{K}_1, \underline{k}+\underline{K}_2 \ldots$ cioè tanti punti $\underline{k}$ quanti sono gli atomi del reticolo

NB: $\underline{k}$ si comporta, quando applico un campo esterno, come se fosse la quantità di moto, MA NON LO È! La quantità di moto non è un buon # quantico ora.

Infatti, se prendo la quantità di moto, $\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}$, e la applico alla funzione d'onda $\psi_{n\underline{k}}(\Gamma) = \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}(e^{i\underline{k}\Gamma} u_{n\underline{k}}(\Gamma)) =$ ($\hookrightarrow \vec{p}$)

$= \frac{\hbar}{i}(i\underline{k} e^{i\underline{k}\Gamma} u_{n\underline{k}} + e^{i\underline{k}\Gamma} \vec{\nabla} u_{n\underline{k}}(\Gamma))$

L'operatore di Bloch NON è autostato della quantità di moto.

$= \hbar\underline{k}\,\psi_{n\underline{k}} + e^{i\underline{k}\Gamma} \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla} u_{n\underline{k}}(\Gamma)$

Ma dovevo aspettarmelo, perché gli elettroni NON sono liberi $\mapsto$ sentono tutti gli ioni!

NB: $\psi_{n\underline{k}}$ è equivalente a $\psi_{n\underline{k}'}$ a patto che $\underline{k}' = \underline{k} + \underline{K}$, cioè che $\underline{k}$ e $\underline{k}'$ differiscano solo per un vettore dei RR.

2. L'indice (n): Se prendo una $\hat{H}$ che contiene $\frac{p^2}{2m}$ e la applico a $\psi_{n\underline{k}}(\Gamma)$:

$\mapsto \hat{H}_{\underline{k}} u_{n\underline{k}}(\Gamma) = \left[\frac{\hbar^2}{2m}\left(-i\hbar\vec{\nabla} + \underline{k}\right)^2 + U(\Gamma)\right] u_{n\underline{k}}(\Gamma) = \varepsilon_n(\underline{k})\, u_{n\underline{k}}(\Gamma)$ (*)

Viene fuori questo, a meno di un fattore di fase che messo a fattor fuori. Ciò perché:

$\frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}\psi_{n\underline{k}}(\Gamma) = e^{i\underline{k}\Gamma}(\hbar\underline{k} + \frac{\hbar}{i}\vec{\nabla}) u_{n\underline{k}}$

Nella (*) deve essere vero che $U(\Gamma) = U(\Gamma+R)$

$\varepsilon_n(\underline{k})$ rappresenta gli n autovalori dell'operatore $\hat{H}_{\underline{k}}$: $\hat{H}_{\underline{k}}\psi_{n\underline{k}} = \varepsilon_{n\underline{k}}\psi_{n\underline{k}}$

Abbiamo detto che: $\psi_{n\underline{k}} = \psi_{n(\underline{k}+\underline{K})}$

quindi: $u_{n\underline{k}} = u_{n(\underline{k}+\underline{K})}$ e, conseguentemente: $\varepsilon_n(\underline{k}) = \varepsilon_n(\underline{k}+\underline{K})$

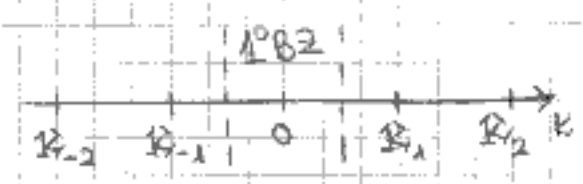
Dunque, possiamo assegnare l'indice n ad un livello in modo tale che, per n fissato, gli autostati e gli autovalori del RR siano funzioni periodiche di $\underline{k}$, come appena mostrato. L'informazione contenuta in queste funzioni è detta STRUTTURA A BANDE del solido.

3. Le conseguenze tratte finora presuppongono la forma dello stato $\psi_{n\underline{k}}$, che non conosciamo perché non abbiamo mai esplicitato il potenziale $U(\underline{r})$.

Prendiamo:

$$\underline{\varepsilon_n(\underline{k}+\underline{q})} = \varepsilon_n(\underline{k}) + \sum_i \frac{\partial(\varepsilon_n)}{\partial k_i} q_i + \dots \quad (*)$$

$$\underline{H_{\underline{k}+\underline{q}}} u_{\underline{k}+\underline{q}} = \varepsilon_{\underline{k}+\underline{q}} u_{\underline{k}+\underline{q}}$$



$$\underline{H_{\underline{k}+\underline{q}}} = H_{\underline{k}} + \frac{\hbar^2}{m} q\left(\frac{1}{i}\vec{\nabla} + \underline{k}\right) + \frac{\hbar^2}{2m} q^2$$

▸ basta sostituire $k+q$ nella $(*)$ e derivare

Mi voglio fermare all'ordine in q, considerando la parte funzione in q come una perturbazione: voglio trovare $\varepsilon(\underline{k}+\underline{q})$ con la teoria perturbativa

$$\varepsilon(\underline{k}+\underline{q}) = \varepsilon(\underline{k}) + \int d\underline{r}\, u^* H' u = \varepsilon(\underline{k}) + \sum_i q_i \int d\underline{r}\, u^*_{n\underline{k}}(\underline{r}) \frac{\hbar^2}{m}\left(\frac{\vec{\nabla}}{i} + \underline{k}\right) u_{n\underline{k}}(\underline{r})$$

Uguagliando alla $(*)$, ottengo:

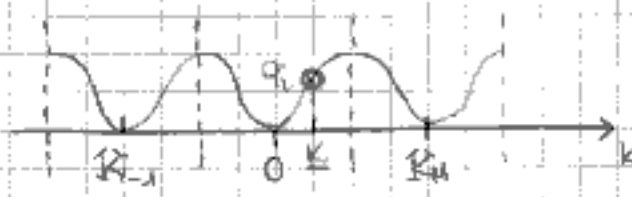
$$\frac{\partial \varepsilon_n}{\partial \underline{k}} = \frac{\hbar^2}{m} \int d\underline{r}\, u^*_{n\underline{k}}(\underline{r})\left(\frac{\vec{\nabla}}{i} + \underline{k}\right) u_{n\underline{k}}(\underline{r}) = \text{aggiungo e tolgo un fattore di fase } e^{i\underline{k}\underline{r}}$$

$$= \frac{\hbar^2}{m} \int d\underline{r}\, \psi^*_{n\underline{k}}(\underline{r})\left(\frac{\vec{\nabla}}{i}\right) \psi_{n\underline{k}}(\underline{r})$$

↳ se moltiplico per $\hbar$ e divido per m, ottengo L'OPERATORE VELOCITÀ $\underline{v}$

↳ Questo significa che un elettrone in uno stato identificato da un certo $\underline{k}$ ha una velocità $\underline{v}$ che è il GRADIENTE della banda!

Ma, essendo un autostato dell'hamiltoniana, l'elettrone non si sposta lungo la banda, quindi il suo gradiente non cambia



⟹ LA VELOCITÀ CHE HA L'ELETTRONE IN UN CERTO STATO NON CAMBIA !!

Una conseguenza importante del teorema di Bloch è che materiali di questo tipo hanno CONDUCIBILITÀ INFINITA!

– ELETTRONI IN POTENZIALE DEBOLE –

Quando il potenziale è nullo, la soluzione dell'equazione di Schrödinger è quella di onda piana (elettroni liberi).
In presenza di un debole potenziale è ragionevole esprimere la soluzione ancora in forma di onda piana.

Come visto nella dimostrazione del teorema di Bloch:

$$\begin{cases} \psi_{nk}(r) = \sum_K C_{k-K} e^{i(k-K)\cdot r} \\ \left[\underbrace{\frac{\hbar^2}{2m}(k-K)^2}_{\mathcal{E}^0_{k-K}} - E_n\right] C_{k-K} + \sum_{K'} U_{K'-K} C_{k-K'} = 0 \end{cases}$$

nel limite di elettroni liberi, vale: $U_K = 0 \ \forall K$
e si ha:

$$(\mathcal{E}^0_{k-K} - \mathcal{E}) C_{k-K} = 0$$

la soluzione non banale $\mathcal{E} = \mathcal{E}^0_{k-K}$ può essere o meno degenere in k.

In **assenza di degenerazione** esiste un unico C_{k-K} e:

$\to \ \psi_k = \exp[i(k-K)\cdot r]$ (con: $C = 1$ per la normalizzazione)

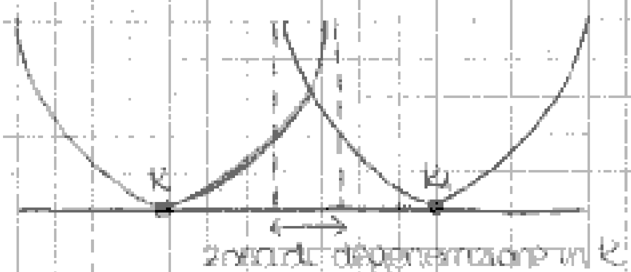
Se invece esiste un set $K_1, K_2 \dots K_m$ tale che:

$$\mathcal{E}^0_{k-K_1} = \mathcal{E}^0_{k-K_2} = \dots = \mathcal{E}^0_{k-K_m}$$

allora esiste anche un set di C_{k-K_i} tali che: $\psi_k = \sum_i C_{k-K_i} e^{i(k-K_i)\cdot r}$

- Mettiamoci, in un primo momento, lontani dalla zona degenere:

$$|\mathcal{E}^0_{k-K} - \mathcal{E}^0_{k-K_1}| \gg U_K$$



mettiamo $K = K_1$ nell'equazione di C_{k-K}:

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}^0_{k-K_1}) C_{k-K_1} = \sum_{(K \neq K_1)} U_{K-K_1} C_{k-K}$$

$\to$ poiché abbiamo scelto $U_K = 0$ per $K = 0$

mi aspetto che il termine a destra sia di ordine $o(U^2)$, in quanto nel limite di $U \to 0$, si ha $C_{k-K} = 0$ per $K \neq K_1$

Riscrivo l'equazione per $K \neq K_1$:

(non c'è il termine in K_1; $\sim o(U^2)$) — (C_{k-K_1} è un numero $o(1)$; $\sim o(U)$)

$$(\mathcal{E} - \mathcal{E}^0_{k-K}) C_{k-K} = \sum_{(K' \neq K, K_1)} U_{K'-K} C_{k-K'} + U_{K_1-K} C_{k-K_1}$$

siamo lontani dal caso degenere, è zero ovunque tranne che in K_1 (?) per $U \to 0$, C_{k-K} scompare come $U \Rightarrow o(U)o(U) = o(U^2)$

in conclusione:

$$\boxed{C_{k-K}} = \frac{U_{K_1-K}\, C_{k-K_1}}{\mathcal{E} - \mathcal{E}^0_{k-K}} + o(U^2)$$

Risostituendo:

$$(\mathcal{E}-\mathcal{E}^0_{k-k_1})\cancel{C_{k-k_1}} = \sum_{k\neq k_1} \frac{U_{k-k_1}U_{k_1-k}}{\mathcal{E}-\mathcal{E}^0_{k-k}} \cancel{C_{k-k_1}} + O(U^3)$$

$$\mapsto \boxed{\mathcal{E} = \mathcal{E}^0_{k-k_1} + O(U^2)} \quad \text{LIVELLO PERTURBATO}$$

↳ differisce dal non perturbato per termini di ordine $O(U^2)$

- Mettiamoci ora in **presenza di degenerazione** cioè nella zona in verde del grafico.

esiste un certo numero di k: $k_1, k_2, \dots k_m$ tali che: $|\mathcal{E}^0_{k-k_i} - \mathcal{E}^0_{k-k_j}| \sim O(U^2)$
ma che:
$$|\mathcal{E}^0_{k-k} - \mathcal{E}^0_{k-k_i}| \gg U \quad \text{per tutti gli altri } k$$

Scriviamo l'equazione prima per k_i $(i=1\dots m)$, poi per gli altri k:

$$\begin{cases} (\mathcal{E}-\mathcal{E}^0_{k-k_i})C_{k-k_i} = \sum_{j=1}^m U_{k_j-k_i} C_{k-k_j} + \sum_{(k\neq k_j)} \overbrace{U_{k-k_i} C_{k-k}}^{O(U)} & O(U^2) \\ (\mathcal{E}-\mathcal{E}^0_{k-k})C_{k-k} = \sum_{j=1}^m U_{k_j-k} C_{k-k_j} + \sum_{(k'\neq k_i)} \overbrace{U_{k'-k} C_{k-k'}}^{O(U)} & O(U^2) \end{cases}$$

↳ sono tutti dello stesso ordine $\sim O(1)$

(trascuro)

$$\mapsto C_{k-k} = \sum_{j=1}^m \frac{U_{k_j-k} C_{k-k_j}}{\mathcal{E}-\mathcal{E}^0_{k-k}} + O(U^2)$$

Da cui:

$$(\mathcal{E}-\mathcal{E}^0_{k-k_i})C_{k-k_i} = \sum_{j=1}^m U_{k_j-k_i} C_{k-k_j} + \sum_{(k\neq k_j)} \overbrace{U_{k-k_i} \sum_{j=1}^m \frac{U_{k_j-k} C_{k-k_j}}{\mathcal{E}-\mathcal{E}^0_{k-k}}}^{O(U^2)}$$

$$\mapsto \boxed{\mathcal{E} = \mathcal{E}^0_{k-k_i} + \sum_{j=1}^m U_{k_j-k_i} \frac{C_{k-k_j}}{C_{k-k_i}}} \quad \text{LIVELLO PERTURBATO}$$

il livello non perturbato è corretto da una quantità lineare in U.

- Vediamo esplicitamente il calcolo nel caso di **doppia degenerazione**:

$$\begin{cases} (\mathcal{E}-\mathcal{E}^0_{k-k_1})C_{k-k_1} = U_{k_2-k_1} C_{k-k_2} + O(U^2) \\ (\mathcal{E}-\mathcal{E}^0_{k-k_2})C_{k-k_2} = U_{k_1-k_2} C_{k-k_1} + O(U^2) \end{cases}$$

chiamiamo:

$$k-k_1 = q \quad \text{e} \quad k_2-k_1 = G$$

da cui:

$$\begin{cases} (\mathcal{E}-\mathcal{E}^0_q)C_q = U_G C_{q-G} \\ (\mathcal{E}-\mathcal{E}^0_{q-G})C_{q-G} = U^*_G C_q \end{cases}$$

per avere soluzione diversa da quella banale, devo imporre il determinante uguale a zero.

Abbiamo quindi:

$$\begin{vmatrix} \mathcal{E} - \mathcal{E}^\circ_q & -U_G \\ -U^*_G & \mathcal{E} - \mathcal{E}^\circ_{q-G} \end{vmatrix} = 0$$

cioè:

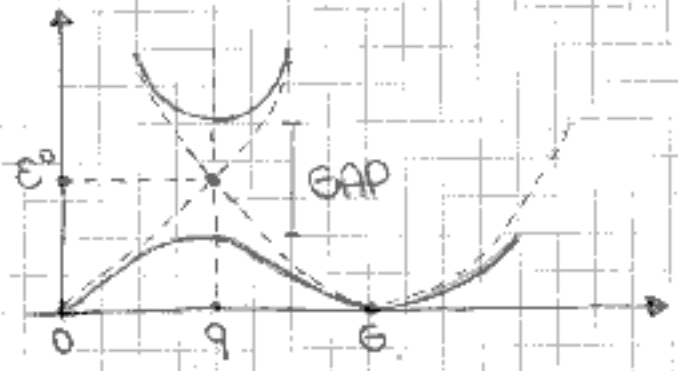
$$\boxed{\mathcal{E} = \frac{1}{2}\left(\mathcal{E}^\circ_q + \mathcal{E}^\circ_{q-G}\right) \pm \sqrt{|U_G|^2 + \left(\frac{\mathcal{E}^\circ_q - \mathcal{E}^\circ_{q-G}}{2}\right)^2}}$$

Per punti che giacciono sui piani di Bragg:

$$q = \frac{G}{2} \Rightarrow \mathcal{E}^\circ_q = \mathcal{E}^\circ_{q-G}$$

quindi, semplicemente:

$$\boxed{\mathcal{E} = \mathcal{E}^\circ_{\frac{G}{2}} \pm |U_G|}$$



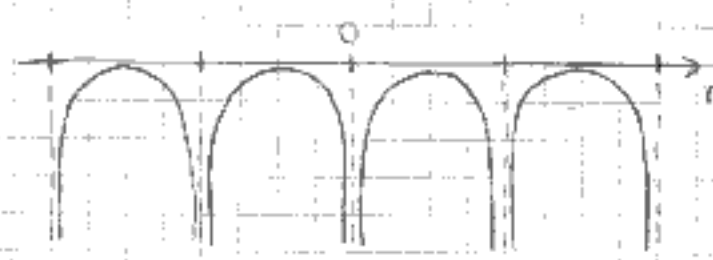
Un potenziale debole ha un effetto maggiore su quegli elettroni i cui vettori d'onda giacciono in prossimità di un piano di Bragg.

Lontano da questi, i livelli di energia sono indistinguibili da quelli nel caso di elettroni liberi.

22/11/16

- METODO TIGHT BINDING -

Mettiamoci ora nella condizione in cui il potenziale ionico è invece molto forte.



Se non ci fossero tutti gli atomi, ma solo uno, allora il potenziale andrebbe a zero per $r \to \infty$

L'approssimazione Tight binding è utile nel caso in cui la sovrapposizione delle funzioni d'onda dell'atomo è tale da richiedere delle correzioni al grafico relativo all'atomo isolato, ma non così grande da rendere inutile lo studio.
Inoltre, mostra un ottimo modo di vedere i livelli energetici di Bloch in un modo complementare allo schema degli elettroni quasi liberi, permettendo una riconciliazione tra l'apparentemente contraddittoria immagine dei livelli atomici localizzati e l'elettrone libero con livelli energetici di una onda piana.

Assumiamo che l'hamiltoniana intera del reticolo possa essere approssimata con quella di un singolo atomo localizzato in un punto di questo:

$$H_{at}\, \psi_n(\underline{r}) = E_n\, \psi_n(\underline{r})$$

Il metodo tight binding è a volte chiamato anche "LCAO = Linear combination of atomic orbitals", se si fa la seguente approssimazione:

↳ **LCAO**: considero il cristallo come una "grande molecola"

$$\psi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}}\, \psi_n(\underline{r}-\underline{R})$$

Possiamo verificare che sia uno stato di Bloch:

$$\psi_{n\underline{k}}(\underline{r}+\underline{\bar{R}}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}}\, \psi_n(\underline{r}-(\underline{R}-\underline{\bar{R}})) =$$

$$= e^{i\underline{k}\cdot\underline{\bar{R}}} \sum_{\underline{R}} e^{-i\underline{k}\cdot\underline{\bar{R}}}\, e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}}\, \psi_n(\underline{r}-(\underline{R}-\underline{\bar{R}})) =$$

$$= e^{i\underline{k}\cdot\underline{\bar{R}}} \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\cdot(\underline{R}-\underline{\bar{R}})}\, \psi_n(\underline{r}-(\underline{R}-\underline{\bar{R}})) = e^{i\underline{k}\cdot\underline{\bar{R}}}\, \psi(\underline{r}) \quad \underline{\text{ok}}$$

Ma così è troppo semplice: non sto considerando tutti gli altri atomi attorno!! La loro presenza abbassa un po' la barriera di potenziale.

Miglioriamo la soluzione:

$$\underline{H(\underline{r})} = \sum_{\underline{R}} H_{at}(\underline{r}-\underline{R}) =$$

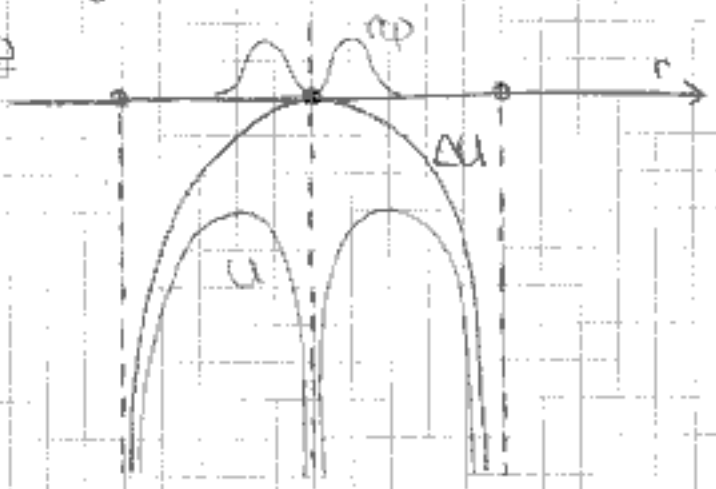
$$= \underline{H_{at}(0) + \Delta U(\underline{r})}$$

↳ HAMILTONIANA DEL CRISTALLO

$\Delta U(\underline{r})$ è una correzione rispetto al potenziale atomico, quindi attorno all'asintoto è nullo perché il potenziale è proprio quello atomico, mentre aumenta allontanandosi (vd figura prossimo pag)

Abbiamo quindi una situazione come in figura:

con: $\underline{\Psi_n(\underline{r}) \cdot \Delta U(\underline{r})}$, piccolo



Cerchiamo una soluzione per $H(\underline{r})$ completa che mantenga la forma della Ψ trovata prima (in questo modo sarebbe ancora soddisfatto il teorema di Bloch):

$$\Psi_{nk}(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\underline{R}}\, \phi(\underline{r}-\underline{R})$$

con:

$\phi(\underline{r}-\underline{R})$ = da determinare
non è esattamente la funzione d'onda di uno stato stazionario

Sostituiamo nell'equazione di Schrödinger:

$$H\Psi(\underline{r}) = [H_{at}(0) + \Delta U(\underline{r})]\Psi(\underline{r}) = \varepsilon_k \Psi(\underline{r})$$

$$\hookrightarrow \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}} \Big\{ \sum_n b_n \big[H_{at}(0)\Psi_n(\underline{r}-\underline{R}) + \Delta U(\underline{r})\Psi_n(\underline{r}-\underline{R}) - \varepsilon_k \Psi_n(\underline{r}-\underline{R}) \big] \Big\} = 0 \qquad (*)$$

Proietto tutto sullo stato $m=n$ che ho scelto, facendo:

$$\int d\underline{r}\, \Psi_m^*(\underline{r}) \cdot (*) \qquad \left[\text{con: } \phi(\underline{r}-\underline{R}) = \sum_n b_n \Psi_n(\underline{r}-\underline{R})\right]$$

Ottenendo:

$$\sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}} \sum_n b_n \Big\{ E_m \int d\underline{r}\, \Psi_m^*(\underline{r})\Psi_n(\underline{r}-\underline{R}) + \int d\underline{r}\, \Psi_m^*(\underline{r})\Delta U(\underline{r})\Psi_n(\underline{r}-\underline{R}) - \varepsilon_k \int d\underline{r}\, \Psi_m^*(\underline{r})\Psi_n(\underline{r}-\underline{R}) \Big\} = 0$$

Prendo la parte con $\overbrace{R=0}^{\text{in blu}}$ e la separo:

$$b_m(E_m - \varepsilon_k) + \sum_n b_n \overbrace{\int d\underline{r}\, \Psi_m^*(\underline{r})\Delta U(\underline{r})\Psi_n(\underline{r})}^{\beta_{nm}} +$$

$$+ \sum_{\underline{R}\neq\underline{0}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}} \sum_n b_n \Big[(E_m - \varepsilon_k) \overbrace{\int d\underline{r}\, \Psi_m^*(\underline{r})\Psi_n(\underline{r}-\underline{R})}^{\alpha_{nm}} + \underbrace{\int d\underline{r}\, \Psi_m^*(\underline{r})\Delta U(\underline{r})\Psi_n(\underline{r}-\underline{R})}_{\gamma_{nm}} \Big] = 0$$

Se ci fosse stato solo questo termine, avrei avuto il livello E_m come al solito, infinitamente piatto

$\hookrightarrow$ La presenza degli altri termini rappresenta delle piccole correzioni a $\underline{E_m = \varepsilon_k}$

da cui:

$$b_n(\varepsilon_k - E_m) = \sum_n b_n \beta_{nm} + \sum_{R\neq 0} e^{ik\cdot R}(E_m - \varepsilon_k)\sum_n b_n \alpha_{nm}(R) + \sum_{R\neq 0} e^{ik\cdot R}\sum_n b_n \gamma_{nm}(R)$$

Consideriamo ora il caso in cui abbiamo un solo stato s non degenere di energia E_s:

$$\psi_{nk}(r) = \sum_R e^{ik\cdot R}\psi_s(r-R) \qquad (b_s = 1, \text{ normalizzato})$$

$$\Rightarrow \varepsilon_k - E_s = \beta + \sum_{R\neq 0} e^{ik\cdot R}(E_s - \varepsilon_k)\alpha(R) + \sum_{R\neq 0} e^{ik\cdot R}\gamma(R)$$

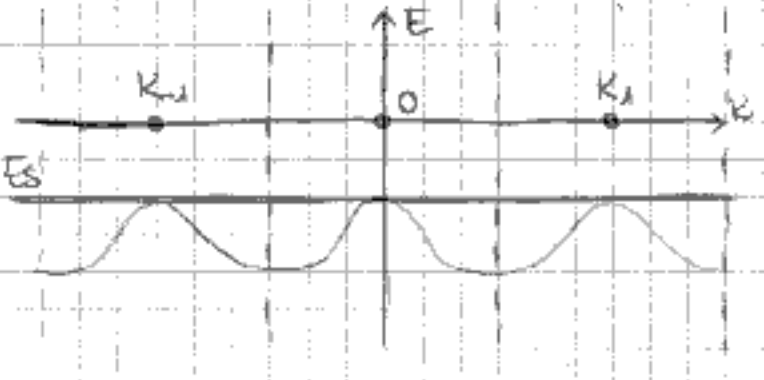
$$\Rightarrow (\varepsilon_k - E_s)\left[1 + \sum_{R\neq 0} e^{ik\cdot R}\alpha(R)\right] = \sum_{R\neq 0} e^{ik\cdot R}\gamma(R) + \beta$$

$$\Rightarrow \boxed{\varepsilon_k} = E_s + \frac{\beta + \sum_{R\neq 0} e^{ik\cdot R}\gamma(R)}{1 + \sum_{R\neq 0} e^{ik\cdot R}\alpha(R)}$$

STRUTTURA A BANDE DELLO STATO S

La banda continua ad essere centrata su E_s, ma c'è un allargamento dipendente da k. Questo allargamento è periodico (perché va come è esponenziale) ed è tanto maggiore quanto più c'è sovrapposizione tra l'orbitale in r e quello in $r-R$.

Mi aspetto che questo modello NON descriva bene un metallo, che è ben descritto dall'elettrone libero, bensì un SOLIDO ISOLANTE, in cui gli atomi trattengono ben vicini gli elettroni.

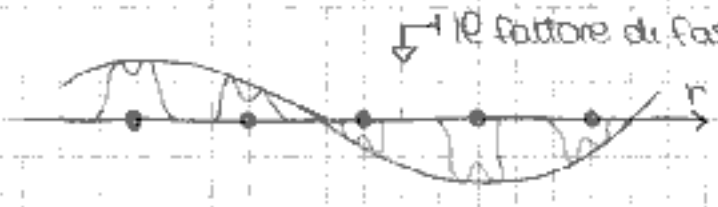


• CHIARIMENTI:

24/11/16

Torniamo agli elettroni indipendenti:

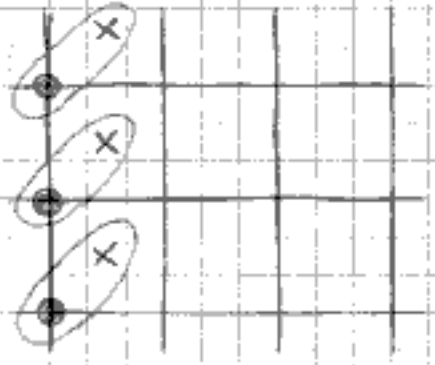
$$\psi_{nk}(r) = \sum_R e^{ik\cdot R}\psi_n(r-R)$$ ⇒ a meno del fattore di fase, mi dà lo stato che avrei se gli ioni fossero isolati



Il $\gamma(R)$ del tight binding mi dice quanto gli orbitali si sovrappongono:

$$\gamma(R) = -\int dr\, \psi_n(r)\,\Delta U(r)\,\psi_m(r-R)$$

↳ se γ è piccolo, la sovrapposizione degli orbitali è piccola



Se $\beta(\underline{R})$ non è tanto diverso tra l'atomo al centro della cella e i suoi primi vicini:

$$\psi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}} [a\,\psi(\underline{r}-\underline{R}) + b\,\psi(\underline{r}-(\underline{R}+\underline{d}))]$$

↳ non sto privilegiando nessuna formazione.

Alternativamente, posso costruire un particolare orbitale e replicarlo.

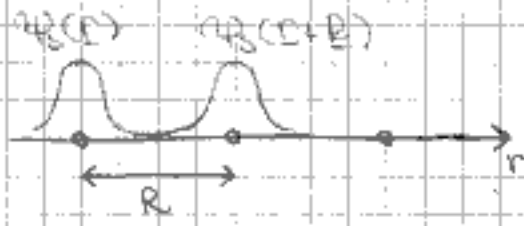
FUNZIONI DI WANNIER

Posso scrivere sempre e per ogni banda le funzioni di Bloch nella forma:

$$\psi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}} \psi_n(\underline{r}-\underline{R})$$

sulla quale è basata l'approssimazione in tight binding.
Le funzioni ϕ con il nucleo di funzioni d'onda atomiche sono chiamate FUNZIONI DI WANNIER.

Costruiamo particolari orbitali molecolari che poi replichiamo.
La sovrapposizione di questi orbitali può essere piccola ma NON è nulla.



Nello spazio $\underline{k}$, come nello spazio $\underline{R}$, c'è una periodicità:

$$\psi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = \psi_{n(\underline{k}+\underline{G})}(\underline{r})$$

$\Rightarrow$ in $\underline{k}$ e in $\underline{k}+\underline{G}$ lo stato di Bloch e le energie sono gli stessi.

Se ora intendiamo lo stato come funzione di $\underline{k}$:

$$\begin{cases} \psi_n(\underline{k},\underline{r}) = \psi_n(\underline{k}+\underline{G},\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}} f(\underline{R},\underline{r}) \\ f(\underline{r}) = f(\underline{r}+\underline{R}) = \sum_{\underline{G}} e^{i\underline{G}\cdot\underline{r}} f_{\underline{G}} \end{cases}$$

($f(\underline{R},\underline{r})$: FUNZIONE DI WANNIER; variabile antitrasformata di $\underline{k}$)

↳ FUNZIONE DI WANNIER ▶ $f_n(\underline{R},\underline{r}) = \frac{1}{\sqrt{v_0}} \int d\underline{k}\, e^{-i\underline{k}\cdot\underline{R}} \psi_{n\underline{k}}(\underline{R})$

↳ volume cella in spazio $\underline{k}$

Se le ψ_n sono una base, anche le f_n lo sono.

Se il modello è rappresentato dall'equazione:

$\hat{H}\psi(\underline{r}) = [V_{ion}(\underline{r}) + \Delta U(\underline{r})]\psi(\underline{r}) = E_{\underline{k}}\psi(\underline{r})$ è buono $\Rightarrow$ $f_n(\underline{R},\underline{r}) \pm f_n(\underline{0},\underline{r}-\underline{R})$

$$f_n(\underline{R}+\underline{R}_0,\underline{r}+\underline{R}_0) = \frac{1}{\sqrt{v_0}} \int d\underline{k}\, e^{-i\underline{k}\cdot\underline{R}} e^{-i\underline{k}\cdot\underline{R}_0} \psi_{n\underline{k}}(\underline{r}+\underline{R}_0) =$$

$$= \frac{1}{\sqrt{v_0}} \int d\underline{k}\, e^{-\underline{k}\cdot\underline{R}} e^{-i\underline{k}\cdot\underline{R}_0} \psi_{n\underline{k}}(\underline{r}) e^{i\underline{k}\underline{R}_0} = f_n(\underline{R},\underline{r})$$

• Dimostriamo la RELAZIONE DI ORTONORMALITA':

$$\int d\underline{r}\, f_n^*(\underline{R},\underline{r}) f_m(\underline{R}',\underline{r}) = \int d\underline{r} \frac{1}{v_0^2} \int d\underline{k} \int d\underline{k}'\, e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}} e^{-i\underline{k}'\cdot\underline{R}'} \psi_{n\underline{k}}^*(\underline{r}) \psi_{m\underline{k}'}(\underline{r})$$

Si ha: • $f_{\underline{k}} = \frac{1}{v} \int d\underline{r}\, e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} f(\underline{r}) = \frac{1}{V} \int d\underline{r}\, e^{i\underline{k}\cdot\underline{r}} f(\underline{r})$

cella primitiva nello spazio R

vale per la periodicita' della f !!

volume intero

• $f(\underline{R}) = \frac{a^3}{v} \int \frac{d\underline{k}}{(2\pi)^3} e^{-i\underline{R}\cdot\underline{k}} f(\underline{k})$

• $\sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}} = \begin{cases} 0 & \text{se } \underline{k} \neq 0 \\ N = \#\text{ sit. reticolo} & \text{altrimenti} \end{cases}$

$$\Rightarrow \begin{cases} N\delta_{\underline{k},\underline{k}'} = \sum_{\underline{R}} e^{i(\underline{k}-\underline{k}')\cdot\underline{R}} & \text{in spazio R} \\ N\delta_{\underline{R},\underline{R}'} = \sum_{\underline{k}} e^{i\underline{k}(\underline{R}-\underline{R}')} & \text{in spazio K} \end{cases}$$

Posso estendere la somma al continuo:

$$\hookrightarrow L^3 \int \frac{d\underline{k}}{(2\pi)^3} e^{i\underline{k}\cdot(\underline{R}-\underline{R}')} = \sum_{\underline{k}} e^{i\underline{k}\cdot(\underline{R}-\underline{R}')}$$

$\hookrightarrow$ Se divido per N: $\frac{L^3}{N} = a^3 \Rightarrow \frac{a^3}{(2\pi)^3} = \frac{1}{v_0}$

Facendo i conti: $\boxed{\int d\underline{r}\, f_n^*(\underline{R},\underline{r}) f_m(\underline{R}',\underline{r}) = \delta_{nm}\delta_{\underline{R},\underline{R}'}}$ ◀

La funzione di Wannier vale a prescindere dal modello di Tight binding, perche' nella sua definizione NON c'e' niente che richieda le condizioni di tale modello.

Le funzioni di Wannier sono ortogonali, mentre gli orbitali NO, pero' le due funzioni si somigliano SE il modello tight binding descrive bene tutto il sistema. La rappresentazione in stati di Wannier e' comoda quando si studia l'interazione elettrone - elettrone.

NB: In generale, posso sempre scrivere una funzione di Bloch come funzione della funzione di Wannier:

$$\psi_{n\underline{k}}(\underline{r}) = \sum_{\underline{R}} e^{i\underline{k}\cdot\underline{R}} f_n(\underline{R},\underline{r})$$

29/11/16

— DINAMICA DEGLI ELETTRONI —

Come si muovono gli elettroni nei metalli?
E quali caratteristiche dei metalli dipendono da questo moto?

IL MODELLO DI DRUDE (1900)

Questo modello tratta "audacemente" gas di elettroni DENSO e metallico con la teoria cinetica dei gas neutri e rarefatti, con solo scarse modifiche.

Le assunzioni di base sono:

1. E' trascurata, nelle collisioni, l'interazione elettrone - elettrone ("approssimazione di elettroni indipendenti") e elettrone - ione ("approssimazione elettrone libero").

2. Le collisioni, come nella teoria cinetica, sono eventi istantanei che modificano repentinamente la velocità dell'elettrone.
Drude attribuì questo alla scattering degli elettroni nella rete fissa di ioni →

3. Si assume che la collisione di un elettrone avviene con probabilità per unità di tempo $1/\tau$. Questo significa che la probabilità che l'elettrone subisca una collisione in ogni intervallo di tempo infinitesimo di lunghezza dt è solo dt/τ.
Si definisce:

τ = TEMPO DI RILASSAMENTO (o "cammino libero medio")

E segue dall'assunzione che l'elettrone colpisca random, dopo che ha viaggiato, in media, per un tempo τ dall'ultima collisione. τ è inoltre indipendente dalla posizione e dalla velocità dell'elettrone.

4. Gli elettroni sono tali da raggiungere l'equilibrio termico con ciò che li circonda solo attraverso le collisioni. Queste collisioni sono tali da mantenere il loro equilibrio termodinamico: subito dopo ogni collisione, l'elettrone acquisisce una velocità che non dipende da quella che aveva prima dell'urto, ma con direzione casuale e velocità legata alla temperatura dell'interno in cui è avvenuto l'urto.

Fondamentalmente, gli elettroni si muovono come un gas classico in un reticolo di ioni (considerati immobili). Questi non interagiscono e l'unica resistenza è data dagli urti istantanei con gli ioni.
Dunque, finché l'elettrone si propaga a distanza dallo ione, non ne sente il potenziale. Questo fa sì che si perda completamente la memoria della direzione dell'elettrone prima dell'urto.

- <u>CONDUTTIVITÀ ELETTRICA DEL METALLO</u>

Definiamo la RESISTIVITÀ ρ come una costante di proporzionalità tra il campo elettrico $\vec{E}$ in un punto del metallo e la densità di corrente $\vec{j}$ che questo induce:

$$\vec{E} = \rho \vec{j}$$

$\vec{j}$ è parallela alla velocità con cui si muovono gli n elettroni nell'unità di volume. La $\vec{v}$ deve essere presa in media, perché gli elettroni si muovono in tutte le direzioni:

$$\vec{j} = (-e) n \vec{v}$$

cioè:

$$\vec{v} = \langle \vec{v}(t) \rangle = \underbrace{\langle \vec{v}_0 \rangle}_{\text{nullo perché gli urti causano deviazioni distribuite in maniera casuale}} - \left\langle \left(\frac{e\vec{E}}{m} \right) t \right\rangle \qquad \langle t \rangle = \tau$$

$$\mapsto \vec{j} = -en\langle \vec{v} \rangle = \left(\frac{e^2 n \tau}{m} \right) \vec{E}$$

$\vec{\sigma}$ = CONDUCIBILITÀ : $\vec{j} = \sigma \vec{E}$ ◀

Si ha, inoltre:

$$\begin{cases} \tau = \left(\frac{0.22}{\rho_m} \right) \left(\frac{r_s}{a_0} \right)^3 \cdot 10^{-14} \text{ s} \\ r_s = \text{misura della densità elettronica} \rightarrow \text{raggio di una sfera che contiene un solo elettrone al suo interno} \end{cases}$$

(ρ_m: densità di massa del metallo)

$$\hookrightarrow \frac{4}{3}\pi r_s^3 = \frac{V}{N} = \frac{1}{n} \qquad \text{e, in genere: } \tau \simeq 10^{-14} \div 10^{-15} \text{ s}$$

(n: densità di elettroni)

Stimiamo v_0 ad una temperatura ambiente, $T \simeq 300 K$:

$$\frac{1}{2} m v_0^2 = \frac{1}{2} k_B T \quad \mapsto \quad v_0 \simeq 10^7 \text{ cm/s}$$

Ora posso stimare la lunghezza media percorsa tra un urto e l'altro:

$$\ell = v_0 \tau \simeq 1 \div 10 \text{ Å}$$

Il risultato per ℓ sembra ragionevole poiché è dell'ordine della distanza interatomica, ma non è così: in effetti, abbiamo fatto i conti considerando un gas classico. Considerando invece un gas quantistico, si ha che v_0 è di un ordine di grandezza in più.
Inoltre, se si fa le conti a $T \ll 300 K$, la resistività ρ_μ si abbassa molto facendo aumentare τ. Alla fine, si ottiene $\ell \sim 30 Å$

Nella teoria del trasporto, τ è la quantità più difficile da calcolare. Perciò è interessante cercare quantità indipendenti da τ.

L'EFFETTO HALL

Calcoliamo $\vec{j} = (-e)n \frac{\vec{p}(t)}{m}$ (momento) e consideriamo la probabilità di non avere collisioni nell'intervallo dt. $P = 1 - dt/\tau$

Se l'elettrone non subisce collisioni, semplicemente evolve sotto l'influenza della forza $\vec{F}(t)$, spazialmente uniforme, e dunque avrà associato un momento:

$$\delta \vec{p} = \vec{F}(t) dt \qquad \text{addizionale al proprio.}$$

La quantità di moto degli elettroni che al tempo $t+dt$ non hanno urtato sarà:

$$\vec{p}(t+dt) = \left(\vec{p}(t) + \vec{F}(t) dt + O(dt^2) \right)\left(1 - dt/\tau \right) \simeq$$

$$\simeq \vec{p}(t) - \frac{dt}{\tau} \vec{p}(t) + \vec{F}(t) dt$$

Gli elettroni che invece hanno urtato, partono da velocità nulla e acquistano una quantità di moto:

$\vec{F}(t)\frac{dt}{\tau}\cdot\frac{dt}{\tau}$ $\Rightarrow$ è di ordine (dt^2) e posso trascurarla nell'analisi al 1° ordine!

Tornando agli elettroni che non hanno urtato:

$$\vec{p}(t+dt) - \vec{p}(t) = -\frac{dt}{\tau}\vec{p}(t) + \vec{F}(t)dt$$

$$\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\vec{p}(t)}{\tau} + \vec{F}(t)$$

→ contrasta il tentativo del campo esterno di aumentare la corrente, tipo attrito viscoso

$$\vec{F} = -\frac{e}{c}\vec{v}\wedge\vec{H}$$

Gli elettroni sono spinti tutti da un lato e si genera un campo elettrico

$$\vec{F} = -\frac{e}{c}\vec{v}\wedge\vec{H} - e\vec{E}$$

alla fine, tra la forza di Lorentz e quella di Coulomb si genera un equilibrio e $\frac{d\vec{p}}{dt}$ si media a zero

$$-\frac{\vec{p}}{\tau} + e\left(\vec{E} + \frac{\vec{p}}{cm}\wedge\vec{H}\right) = 0$$

Proietto nella direzione $\hat{x}$: $-\frac{p_x}{\tau} - eE_x - p_y\left(\frac{He}{mc}\right) = 0$

nella direzione $\hat{y}$: $-\frac{p_y}{\tau} - eE_x + p_x\left(\frac{He}{mc}\right) = 0$

Moltiplico entrambe le equazioni per $-\frac{ne\tau}{m}$:

$\hat{x}$: σ $\frac{e^2n\tau}{m}E_x + \frac{nep_x}{m} + \frac{nep_y}{m}\frac{He}{mc}\tau = 0$ ($-J_x$, $-J_y$, ω_c)

$\hat{y}$: $\sigma E_y - J_y + J_x\omega_c\tau = 0$

Da cui:

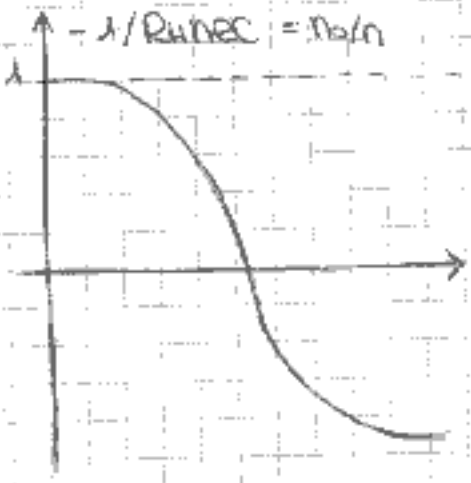
- Se $\boxed{H=0}$: $\begin{cases} J_x = \sigma E_x \\ J_y = \sigma E_y \end{cases}$
- Se $\boxed{J_y = 0}$: $\begin{cases} J_x = \sigma E_x \\ \sigma E_y = -\omega_c\tau J_x \end{cases} \mapsto \frac{e^2n\tau}{m}E_y = -\omega_c J_x\tau$

$$\mapsto E_y = -\frac{H}{nec}J_x$$

Possiamo ora definire:

$$R_H = \frac{E_y}{H J_x} = -\frac{1}{nec} < 0$$ COSTANTE DI HALL

Buona parte dei metalli soddisfa $R_H < 0$. Faccio però che, se prendo e alluminio:



Mi aspetterei di ottenere costantemente λ e invece trovo che addirittura R_H diventa positivo, come se la carica non fosse portata dagli elettroni, bensì da particelle cariche positivamente.

- CONSIDERIAMO ORA UN CAMPO ELETTRICO OSCILLANTE:

$$\vec{E}(t) = Re\left(\vec{E}(\omega) e^{-i\omega t}\right)$$

L'equazione del moto per il momento dell'elettrone diventa $\frac{d\vec{p}}{dt} = -\frac{\vec{p}}{\tau} - e\vec{E}$

Con soluzione: $\begin{cases} \vec{p}(t) = Re\left(\vec{p}(\omega) e^{-i\omega t}\right) \\ \vec{j}(t) = Re\left(\vec{j}(\omega) e^{-i\omega t}\right) \end{cases}$

Sostituendo:

$$-i\omega\vec{p}(\omega) = -\frac{\vec{p}(\omega)}{\tau} - e\vec{E}(\omega) \quad \text{moltiplico per } -\frac{ne}{m}$$

$$\Rightarrow \quad i\omega\vec{j}(\omega) = \frac{\vec{j}(\omega)}{\tau} + \frac{ne^2}{m}\vec{E}(\omega)$$

$$\Rightarrow \quad \vec{j}(\omega) = \frac{\frac{ne^2}{m}\vec{E}(\omega)}{\frac{1}{\tau} - i\omega} = \underbrace{\left(\frac{ne^2/m}{1 - i\omega\tau}\right)}_{\sigma(\omega) = \text{CONDUCIBILITÀ DI DRUDE}} \vec{E}(\omega)$$

Dovrebbe comparire anche un campo magnetico dalla forza di Lorentz, $\frac{\langle\vec{v}\rangle}{c} \wedge \vec{H}$, ma la velocità media di drift è $\ll c$, quindi tutto il prodotto è trascurabile.

Si può però dimostrare che il campo $\vec{E}$ non è lo stesso in ogni punto e che la corrente dipende da queste variazioni: quello che devo richiedere è che il campo sia schermato su lunghezze $\lambda \gg \ell$.
Richiedendo ciò, posso dire che, più o meno, il campo in un punto genera una corrente, in quello stesso punto:

$$\vec{J}(\vec{r}, \omega) = \sigma(\omega)\vec{E}(\vec{r}, \omega)$$

Per vedere cosa produca l'oscillazione del campo, partiamo dalle equazioni di Maxwell:

$$\begin{cases} \vec{\nabla}\cdot\vec{E} = 0 \\ \vec{\nabla}\cdot\vec{H} = 0 \end{cases} \qquad \begin{cases} \vec{\nabla}\wedge\vec{H} = \frac{4\pi}{c}\vec{J} + \frac{1}{c}\frac{\partial\vec{E}}{\partial t} \\ \vec{\nabla}\wedge\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial\vec{H}}{\partial t} \end{cases}$$

$\mapsto \vec{\nabla}\wedge\vec{\nabla}\wedge\vec{E} = -\frac{1}{c}\frac{\partial}{\partial t}(\vec{\nabla}\wedge\vec{H})$

$\hookrightarrow -\nabla^2\vec{E} = \frac{i\omega}{c}\vec{\nabla}\wedge\vec{H} = \frac{i\omega}{c}\left(\frac{4\pi}{c}\sigma\vec{E} - \frac{i\omega}{c}\vec{E}\right)$

$\mapsto -\nabla^2\vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2}\left(1 + \frac{4\pi\sigma i}{\omega}\right)\vec{E}$

$\varepsilon(\omega)$ - COSTANTE DIELETTRICA DINAMICA

$\sigma(\omega)$ e $\varepsilon(\omega)$ sono quantità COMPLESSE

$-\nabla^2\vec{E} = \frac{\omega^2}{c^2}\varepsilon(\omega)\vec{E}$ è effettivamente un'equazione delle onde e rappresenta un'onda elettromagnetica che viene ottenuta mentre si propaga per lo schermaggio degli e^-

Se però: $\underline{\omega\tau \gg 1}$:

$$\begin{cases} \sigma\left(\omega \gg \frac{1}{\tau}\right) \simeq \frac{\sigma}{-i\omega\tau} \\ \varepsilon(\omega) \simeq 1 + \frac{i4\pi}{-i\omega^2}\frac{ne^2\cancel{\tau}}{m\cancel{\tau}} = 1 - \frac{4\pi ne^2/m}{\omega^2} \\ \frac{4\pi ne^2}{m} = \underline{\omega_p^2} \quad \text{FREQUENZA DI PLASMA} \end{cases}$$

↳ per $\omega > \omega_p$, il metallo diventa trasparente e la radiazione passa indisturbata

Approssimando ad ∞ andure le relazioni per $\varepsilon(\omega)$ e $\sigma(\omega)$, si ha:

$\varepsilon(\omega) \simeq 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \overset{\omega=\omega_p}{=} 0$ ⇒ questo significa che il sistema oscilla senza il bisogno di un campo esterno

In più, sia che il gas di elettroni può mantenere le oscillazioni della densità di carica, cioè un disturbo in cui la densità di carica elettrica abbia un tempo di oscillazione con una dipendenza che è $e^{-i\omega t}$.
Dall'equazione di continuità:

$$\vec{\nabla}\cdot\vec{J} = \frac{\partial\rho}{\partial t} \longmapsto \vec{\nabla}\cdot\vec{J}(\omega) = -i\omega\rho(\omega)$$

e, poiché: $\begin{cases} \vec{\nabla}\cdot\vec{E}(\omega) = 4\pi\rho(\omega) \\ \vec{J}(\omega) = \sigma(\omega)\vec{E}(\omega) \end{cases}$ $\mapsto -i\omega\rho(\omega) = \sigma(\omega)4\pi\rho(\omega)$

Da cui:

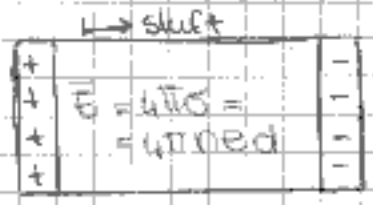
$$\rho(\omega)(-i\omega - 4\pi\sigma(\omega)) = 0 \quad \text{se} \begin{cases} \rho(\omega) = 0 & \text{la densità non oscilla} \\ -i\omega = 4\pi\sigma(\omega) \end{cases}$$

Se è nulla la parentesi, $\rho(\omega)$ può oscillare e $1 + \frac{4\pi\sigma(\omega)}{\omega} = 0$
cioè:

$\underline{\varepsilon(\omega) = 0}$!

Quindi, in realtà, il campo che dà le oscillazioni è generato dagli elettroni stessi, non è esterno.

Vediamo meglio questa cosa: shift o un gas elettronico e si genera un campo:



$$N m \ddot{d} = -Ne(4\pi n d e) = -4\pi n e^2 N d$$

$$\Rightarrow \ddot{d} = -\frac{4\pi e^2 n}{m} d = -\omega_p^2 d$$

01/12/16

▶ CONDUCIBILITÀ TERMICA DEL METALLO:

Uno dei motivi per cui la teoria di Drude ha avuto successo è che il trasporto di calore da parte degli elettroni giustifica la conducibilità termica dei metalli.
Il modello di Drude dà una spiegazione alla legge empirica di Wiedemann e Franz, per cui:

$$\frac{K}{\sigma} \propto T$$

Cerchiamo quindi questa costante di proporzionalità.
Chiamiamo:

$$\mathcal{E}(T(x)) = \text{ENERGIA SINGOLO ELETTRONE}$$

Dato un circuito aperto, cioè in cui NON ci sia corrente di carica:

vogliamo calcolare il flusso del calore in un punto x generico:

elettroni per unità di volume

$$J_q = \frac{nv}{2}\left[\mathcal{E}(T(x-v\tau)) - \mathcal{E}(T(x+v\tau))\right] = \frac{nv}{2}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\cdot 2v\tau = nv^2\tau\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T}\left(-\frac{\partial T}{\partial x}\right)$$

INCREMENTO

posizione dell'ultimo urto a sx di x

ultimo urto a dx di x

posso espandere intorno a $x = v\tau$ poiché la variazione di T intorno alla metà del cammino libero medio è molto piccola

Generalizzo in 3D: $\langle v_x^2\rangle = \langle v_y^2\rangle = \langle v_z^2\rangle = \frac{v^2}{3}$

da cui:

$$J_q = n\frac{v^2}{3}\tau(-\nabla T)\frac{\partial \mathcal{E}}{\partial T} = \frac{v^2}{3}\tau(-\nabla T)\left(\frac{1}{V}\frac{\partial E}{\partial T}\right) = \frac{v^2}{3}\tau c_v(-\nabla T)$$

con: $\begin{cases} n = N/V \\ E_{tot} = N\cdot\mathcal{E} \end{cases} \Rightarrow c_v = \frac{1}{V}\frac{\partial N\mathcal{E}}{\partial T} = \frac{1}{V}\frac{\partial E}{\partial T}$

Abbiamo trovato: $K = \frac{v^2}{3}\tau c_v = \frac{1}{3}\ell v c_v$

NB: La velocità degli elettroni dipende molto poco dalla temperatura. Per lo più, l'energia cinetica dipende dall'impilamento nella banda dovuto al principio di Pauli. Gli elettroni che vengono dalle alte T sono più veloci e tendono ad accumularsi nel lato a basse T ⇒ si genera un potenziale elettrico

Finora abbiamo visto che: $J_q = K(-\nabla T)$, cioè, se applichiamo un gradiente di temperatura, il sistema risponde producendo una corrente di calore:

$$K = \frac{1}{3}v^2\tau c_v$$ ◀ CONDUCIBILITÀ TERMICA

Applichiamo le leggi classiche per un gas ideale:

$$\begin{cases} \sigma = \dfrac{ne^2\tau}{m} \quad \text{(Drude)} \\ C_V = \dfrac{3}{2}nk_B \\ \dfrac{1}{2}mv^2 = \dfrac{3}{2}nk_BT \end{cases}$$

Da cui:

$$\frac{K}{\sigma} = \frac{1}{3}v^2\tau\, C_V \frac{m}{ne^2\tau} = \frac{2}{3}\left(\frac{1}{2}mv^2\right)\frac{1}{ne^2}\cdot\frac{3}{2}nk_B = \frac{3}{2}k_BT\cdot\frac{1}{e^2}k_B = \underline{\frac{3}{2}\left(\frac{k_B}{e}\right)^2 T}$$

Sono proporzionali

A Drude usciva a volte un risultato consistente con quello sperimentale! Le sue C_V era $\sim 10^2$ più piccole e la velocità media ~ 10 volte più grande (ma, con v^2 diventava proprio un fattore 100) - Alla fine, la conduzione elettrica era ben descritta!

Un gradiente di temperatura in una sbarra lunga e sottile dovrebbe essere accompagnato da un campo che è, convenzionalmente:

$$\begin{cases} \vec{E} = Q\vec{\nabla}T \quad \text{CAMPO TERMOELETTRICO} \\ Q = \text{POTERE TERMOELETTRICO} \end{cases}$$

Per stimare Q, consideriamo il modello di Drude per la velocità media di un e^- nel punto x, dovuta a ∇T:

$$\vec{v}_Q = \frac{1}{2}\left[v\tau(x-v\tau) + v\tau(x+v\tau)\right] = -\tau v\frac{dv}{dx} = -\tau\frac{d}{dx}\left(\frac{v^2}{2}\right) = -\tau\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{v^2}{2}\right)\frac{\partial T}{\partial x}$$

Generalizzando a 3D:

$$\langle v_x^2\rangle \mapsto \frac{v^2}{3} \quad \Rightarrow \quad \vec{v}_Q = -\frac{\tau}{6}\frac{dv^2}{dT}(\vec{\nabla}T)$$

Imponiamo la condizione di stazionarietà: $\vec{v}_Q + \vec{v}_E = 0$

$$\vec{v}_Q + \vec{v}_E = -\frac{\tau}{6}\frac{dv^2}{dT}(\vec{\nabla}T) - e\frac{\vec{E}}{Q\vec{\nabla}T\cdot\tau}\cdot\frac{\tau}{m} = 0$$

$$\rightarrow \quad \underline{Q} = -\frac{m}{6e}\frac{dv^2}{dT} = -\frac{1}{3e}\frac{d}{dT}\left(\frac{1}{2}mv^2\right) = -\frac{1}{3e}\frac{d}{dT}\left(\frac{3}{2}k_BT\right) =$$

$$= -\frac{1}{3e}\cdot\frac{3}{2}k_B\cdot\frac{m}{n} = \underline{-\frac{C_V}{3ne}}$$

↳ a causa di C_V, Drude fa una stima del potere termoelettrico che è di circa 10^2 più grande!!

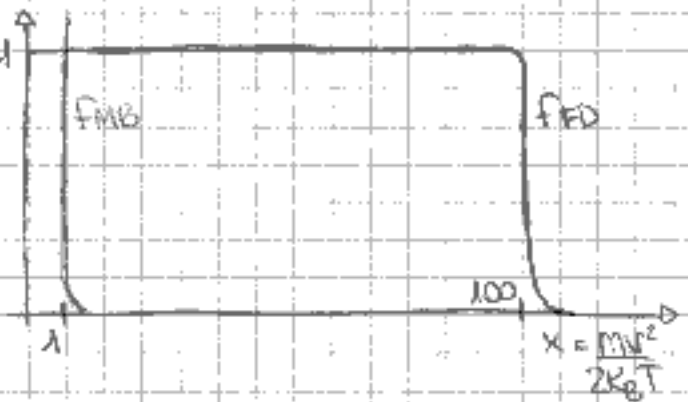
06/12/16

SOMMERFELD: TEORIA DEI METALLI

Per molti anni è stato ragionevole assumere che la distribuzione delle velocità degli elettroni fosse data, in equilibrio alla temperatura T, dalla

DISTRIBUZIONE DI MAXWELL-BOLTZMANN: (FMB in rosso)

$$f_B(v) = n\left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{3/2} e^{-\frac{mv^2}{2k_B T}}$$



Il problema arrivò con il fatto che il modello di Drude produceva un contributo al calore specifico di un metallo di $\frac{3}{2}k_B$ ad elettrone che non fu mai osservato.

Con l'avvento della meccanica quantistica ed il principio di esclusione di Pauli la distribuzione di MB fu rimpiazzata dalla

DISTRIBUZIONE DI FERMI-DIRAC (in blu):

$$f(v) = \frac{(m/\hbar)^3}{4\pi^3} \frac{1}{\exp[(\frac{1}{2}mv^2 - k_B T_0)/k_B T] + 1}$$

Quello che vogliamo fare è descrivere le proprietà di questa distribuzione e le conseguenze della statistica di Fermi-Dirac per un gas metallico.

Questa statistica deve soddisfare:

$$f(\varepsilon_k) = \frac{1}{e^{\beta(\varepsilon_k - \mu)} + 1} \quad \text{con} \begin{cases} \mu = \text{potenziale chimico} \\ \varepsilon(k) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \mapsto k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} \end{cases}$$

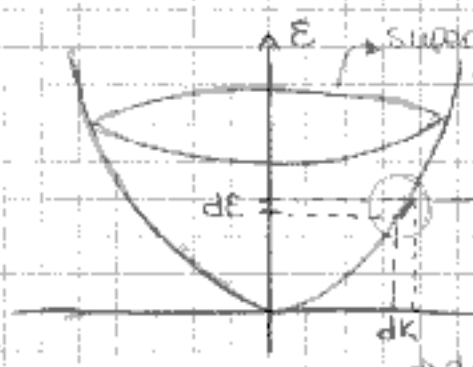
Si definisce:

$$\varepsilon_F = \lim_{T \to 0} \mu(T)$$ ENERGIA DI FERMI: individua il massimo livello occupato

con: $n = \frac{N}{V} = \frac{1}{V}\sum_k f(\varepsilon_k)$ ↦ la dipendenza da k è solo quella dell'energia

- Definiamo la DENSITÀ DEGLI STATI:

$$g(\varepsilon) = (2)\sum_k \delta(\varepsilon - \varepsilon_k)$$ → stati di spin possibili



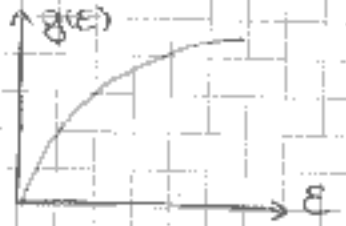
$g(\varepsilon)$ mi dà il # di stati qui!

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^3}\int_{S(\varepsilon)} \frac{d^2k}{|\nabla_k \varepsilon_k|} \xrightarrow{\text{è libero}} \frac{2}{(2\pi)^3}\left(\frac{m}{\hbar^2 k}\right)^{-1} 4\pi k^2 \overset{k \to \varepsilon}{=} \frac{1}{4\pi^3}\frac{m}{\hbar^2} 4\pi \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$$

$(\nabla\varepsilon)^{-1}$ S_k

Da cui:

$$\begin{cases} g(\varepsilon) = \frac{m}{\pi^2}\sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}} \sim \sqrt{\varepsilon} \\ g(\varepsilon<0) = 0 \end{cases}$$



Calcoliamo il # medio di elettroni:

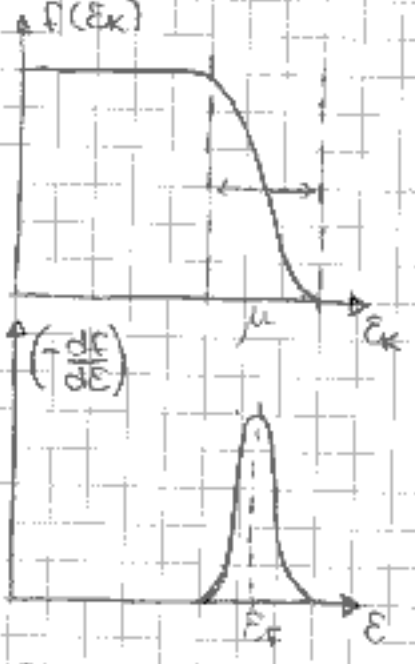
$$n = \int d\varepsilon\, g(\varepsilon) f(\varepsilon)$$ ↦ la ε dipende da k ⇒ posso passare ad integrare in ε con g(ε) = Jacobiano della trasformazione

Per calcolare il calore specifico, invece: $c_V = \frac{\partial u}{\partial T}$

con:

$$u = \frac{2}{V}\sum_k \varepsilon_k f(\varepsilon_k) = \int d\varepsilon\, \varepsilon\, g(\varepsilon)\, f(\varepsilon)$$

• ESPANSIONE DI SOMMERFELD (Appendice C)



Si applica ad integrali del tipo:

$$\begin{cases} \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon\, H(\varepsilon) f(\varepsilon) = I \\ f(\varepsilon) = \left(e^{(\varepsilon-\mu)/k_BT} + 1\right)^{-1} \end{cases}$$

dove:

$H(\varepsilon)$ va a zero per $\varepsilon \to -\infty$ e diverge per $\varepsilon \to +\infty$ non più rapidamente di una potenza di ε

Possiamo definire:

$$K(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\varepsilon} d\varepsilon'\, H(\varepsilon')$$

Da cui:

$$H(\varepsilon) = \frac{dK}{d\varepsilon} \mapsto \int d\varepsilon\, H(\varepsilon) f(\varepsilon) = \underbrace{\left[K(\varepsilon) f(\varepsilon)\right]_{-\infty}^{+\infty}}_{\to 0 \text{ per } \varepsilon \to -\infty;\ \to \text{zero per } \varepsilon \to +\infty} + \int d\varepsilon\, K(\varepsilon)\left(-\frac{df}{d\varepsilon}\right)$$

Se decade abbastanza dolcemente μ e se $\frac{df}{d\varepsilon}$ è abbastanza piccato, posso sviluppare K(ε) attorno a μ:

$$K(\varepsilon) = K(\mu) + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(\varepsilon-\mu)^n}{n!} \left.\frac{d^nK}{d\varepsilon^n}\right|_{\varepsilon=\mu}$$

Se mi fermo al 2° ordine:

$$K(\varepsilon) = K(\mu) + \frac{(\varepsilon-\mu)^2}{2}\left.\frac{dH(\varepsilon)}{d\varepsilon}\right|_{\varepsilon=\mu}$$

↳ i termini dispari in n non contribuiscono all'integrale perché $\partial f/\partial\varepsilon$ è pari!

Posso quindi scrivermi l'integrale di partenza:

$$\int_{-\infty}^{\mu} H(\varepsilon)\, d\varepsilon + \sum_n a_n (k_BT)^n \left(\frac{d^{2n-1}H}{d\varepsilon^{2n-1}}\right) =$$ Le derivate n-esime di K sono le derivate (n-1)esime di H

$$= \underbrace{\int_{-\infty}^{\mu} H(\varepsilon)\, d\varepsilon}_{\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon\, K(\varepsilon)\left(-\frac{df}{d\varepsilon}\right) = K(\mu)} + \frac{\pi^2}{6}(k_BT)^2 H'(\mu) + \dots = \underbrace{\int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon\, H(\varepsilon) f(\varepsilon)}$$

• DENSITA' E CALORE SPECIFICO DEGLI e^-:

Sfruttiamo il risultato trovato con l'espansione:

$$\boxed{u} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon\, \overbrace{\varepsilon g(\varepsilon)}^{H(\varepsilon)} f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon\, \varepsilon g(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \left[g'(\mu)\cdot\mu + g(\mu)\right] + O(T^4) =$$

$$= \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon g(\varepsilon) + (\mu - \varepsilon_F)\, \varepsilon_F\, g(\varepsilon_F) =$$

→ dovrebbe essere $\mu g(\mu)$ ma $(\mu-\varepsilon_F) \sim T^2$ quindi posso mettere ε_F

→ questo è perché $\mu \simeq \varepsilon_F + O(T^2)$ e sto semplicemente sviluppando con Taylor intorno a $(\mu - \varepsilon_F)$, estremo superiore dell'integrale

$$= \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, \varepsilon g(\varepsilon) + \varepsilon_F\left[(\mu-\varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\varepsilon_F)\right] + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g(\varepsilon_F)$$

$$\boxed{n} = \int_{-\infty}^{+\infty} d\varepsilon\, \overbrace{g(\varepsilon)}^{H(\varepsilon)} f(\varepsilon) = \int_{-\infty}^{\mu} d\varepsilon\, g(\varepsilon) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\mu) =$$

$$= \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, g(\varepsilon) + \underbrace{(\mu-\varepsilon_F) g(\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g'(\varepsilon_F)}_{=0}$$

NB: n non cambia con T, quindi se $n(T) = \int_0^{\varepsilon_F} g(\varepsilon)\, d\varepsilon$, allora si ha: $n(T) = n(T=0)$ e l'integrale di tutto il resto deve essere complessivamente nullo

Invece il μ è proprio uguale all'energia di Fermi ε_F (a $T=0$) e si deve spostare quando cambia la T, proprio per mantenere n costante:

$$\mu = \varepsilon_F - \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \frac{g'(\varepsilon_F)}{g(\varepsilon_F)}$$

= poiché il $g(\varepsilon)$ dell'elettrone libero varia come $\sqrt{\varepsilon}$

$$= \varepsilon_F\left[1 - \frac{1}{6}\left(\frac{\pi k_B T}{\varepsilon_F}\right)^2\right]$$

$$\left(g(\varepsilon_F) = \frac{3}{2}\frac{n}{\varepsilon_F}\right) \circledast$$

Ma lo stesso termine che in n è nullo è presente anche in u:

$$u(T) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, g(\varepsilon)\,\varepsilon + g(\varepsilon_F)\,\varepsilon_F(\mu-\varepsilon_F) + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2\left[\varepsilon_F g'(\varepsilon_F) + g(\varepsilon)\right]$$

raccolgo ε_F, elido il termine nullo e mi rimane solo

$$\Rightarrow u(T) = \int_0^{\varepsilon_F} d\varepsilon\, g(\varepsilon)\,\varepsilon + \frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 g(\varepsilon_F)$$

$$\left[\frac{\pi^2}{6}(k_B T)^2 \cdot \frac{3}{2}\frac{n}{\varepsilon_F}\right]' = \frac{\pi^2}{2} k_B^2 \frac{n}{\varepsilon_F} T = \frac{\pi^2}{2} n k_B \left(\frac{T}{T_F}\right)$$

$$c_v = \gamma T$$

Da cui:

$$c_v = \frac{\partial u}{\partial T} = \left[\frac{\pi^2}{6} k_B^2 g(\varepsilon_F)\right] \cdot T = \gamma T$$

NB: il calore specifico elettronico è lineare in T:

$$c_v = \alpha T^3 + \gamma T$$

contributo fononico dovuto all'eccitazione dei gradi di libertà RETICOLARI

contributo dovuto all'eccitazione dei gradi di libertà ELETTRONICI

Osservazione sul caso 2D e 1D:

(2D)

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{(2\pi)^2} \int_{S(\varepsilon_k)} dk \frac{1}{|\nabla_k(\varepsilon_k)|} = \frac{2}{4\pi^2} \cdot \frac{2\pi k}{\frac{\hbar^2 k}{m}} = \frac{m}{\pi\hbar^2} = g(\varepsilon) = \text{cost}$$

$$\Rightarrow g'(\varepsilon) = 0$$

(1D):

$$g(\varepsilon) = \frac{2}{2\pi} \cdot 2 \frac{1}{\frac{\hbar^2 k}{m}} = \frac{1}{\pi\hbar^2} \cdot \frac{2m}{k} = \frac{1}{\pi\hbar} \sqrt{\frac{2m}{\varepsilon}} \propto \frac{1}{\sqrt{\varepsilon}}$$

$$k = \sqrt{\frac{2m\varepsilon}{\hbar^2}}$$

A questo punto arriva Sommerfeld che applica la statistica di Fermi.

$$\begin{cases} \varepsilon_F = \frac{1}{2} m v_F^2 \\ C_v = \frac{k_B T}{\varepsilon_F} \end{cases}$$

La teoria definitiva risolutiva è dovuta al lavoro di Bloch:

SOMMERFELD	BLOCH
# quantico importante: k (vettore)	# quantici importanti: k, n
• $k \in (-\infty, +\infty)$, $\bar{p} = \hbar k$, $\Delta k = 2\pi/L$	• $k \in BZ$, # k = N celle
• $\varepsilon = \varepsilon_k = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$	• $\varepsilon_n(k) = \varepsilon_n(k + K)$
• $v_k = \frac{\hbar k}{m}$	• $v_n(k) = \frac{1}{\hbar} \nabla_k \varepsilon_n(k)$
• $\psi_k(r) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{ik \cdot r}$	• $\psi_{nk}(r) = e^{ik \cdot r} u_{nk}(r)$
	con: $u_{nk}(r) = u_{nk}(r + R)$, $\hbar K \neq \bar{p}_n$ (valesco per gli e- liberi)

- IL MODELLO SEMICLASSICO -

Vogliamo costruire per gli elettroni una teoria quantistica come quella di Sommerfeld, che però tenga conto del fatto che gli elettroni non sono liberi, ma immersi in un potenziale.

Il modello semiclassico studia come, in assenza di collisioni, la posizione $\vec{r}$ e il vettore d'onda $\vec{k}$ di ogni elettrone evolvono in presenza di un campo esterno elettromagnetico applicato.
Questo studio è basato interamente sulla conoscenza della struttura a bande del metallo, cioè sulla forma delle funzioni $\varepsilon_n(\vec{k})$ e non ci sono ulteriori informazioni riguardo il potenziale periodico degli ioni.

Partendo da Sommerfeld:

- $\dot{\vec{r}} = \frac{\hbar \vec{k}}{m}$
- $\dot{\vec{p}} = \hbar \dot{\vec{k}} = -e(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{H})$

(è una teoria "semiclassica" perché suppongo di conoscere contemporaneamente posizione e impulso dell'elettrone)

- $\psi(\vec{r},t) = \sum_{k'} g(\vec{k}') e^{i(\vec{k}'\cdot\vec{r} - \frac{\hbar k'^2}{2m} t)}$
- $g(\vec{k}') \neq 0$ per: $\begin{cases} |\vec{k} - \vec{k}'| > \Delta k \\ \Delta r \, \Delta k > \hbar \end{cases}$

Adesso costruiamo un modello analogo per elettroni di Bloch che soddisfi il principio d'indeterminazione:

- $\langle v_n \rangle = \frac{1}{\hbar} \frac{\partial \varepsilon_k(k)}{\partial k}$
- $\psi_n(\vec{r},t) = \sum_{k'} g(\vec{k}') \psi_{n\vec{k}}(\vec{r}) e^{-i/\hbar \, \varepsilon_n(\vec{k}) t}$
- $g(\vec{k}') \neq 0$ quando $|\vec{k} - \vec{k}'| > \Delta k$ ↦ voglio che sia $\ll 1°$ BZ, in modo che posso essere in grado di individuare bene la velocità di un pacchetto d'onda, cioè il gradiente dell'energia

Se: $\begin{cases} \Delta k \ll 1/a \\ \Delta k \sim 1/\Delta R \;\mapsto\; \Delta R \gg a \end{cases}$

↦ il pacchetto deve avere un'estensione spaziale molto più grande di a in spazio reale, quindi il modello ha senso solo se invio un campo che sia ancora più ampio del pacchetto, in modo che l'elettrone nel pacchetto possa accorgersi della sua presenza!

Quindi voglio:

1. Un pacchetto che abbia abbastanza pochi k da poter estrarre abbastanza precisamente informazioni come velocità ed energia
2. Dato che il punto (1) implica che il pacchetto si estenda su intervalli grandi in spazio reale, un campo che agisce su di esso deve essere ancora più grande, in modo che il campo vari poco sul pacchetto e sono in grado di determinare la forza che agisce sugli elettroni

ASSUNZIONI:

① L'indice n è una COSTANTE DEL MOTO: il modello semiclassico ignora la possibilità di transizioni interbanda

② Le equazioni del moto sono:

$$\begin{cases} \dot{r} = v_n(\underline{k}) = \dfrac{1}{\hbar}\dfrac{\partial \varepsilon_n(\underline{k})}{\partial \underline{k}} \\ \hbar \dot{k} = -e\left(\vec{E}(\underline{r},t) + \dfrac{1}{c}\vec{v}_n(\underline{k}) \wedge \vec{H}(\underline{r},t)\right) \end{cases}$$

↳ stiamo assumendo $E(r,t), H(r,t)$ ~ costanti su scala ΔR

③ $\varepsilon_n(\underline{k}+G) = \varepsilon_n(\underline{k})$ dunque: $\underline{k \leftrightarrow k+G}$
identificano lo stesso elettrone

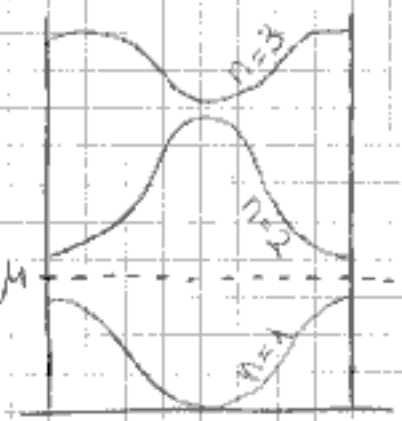
④ La distribuzione all'equilibrio è:

$$f(\varepsilon_n(\underline{k})) = \frac{1}{e^{(\varepsilon_n(k)-\mu)/k_BT}+1}$$

• CONSEGUENZE DELLE EQ DEL MOTO SEMICLASSICHE:

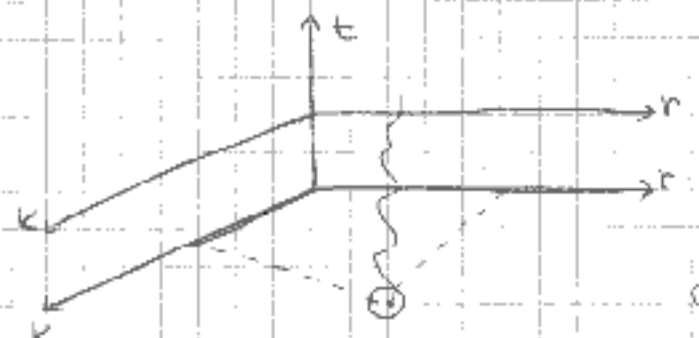
Consideriamo un atomo BIVALENTE:

$$\begin{cases} \#k = N_{celle} \\ N_{elettroni} = 2N_{celle} \end{cases}$$



Una banda piena è tale per cui tutte le energie giacciono sotto ε_F. Gli elettroni in tale banda, con vettori d'onda in una regione dello spazio k di volume $d\underline{k}$, contribuiscono alla densità elettronica totale con $d^3k/4\pi^3$

A n costante, guardo come variano r e k: nello spazio delle fasi, in una regione di volume d^3r, il numero di elettroni della banda piena sarà:



$$N_{el} = \frac{d^3r\, d^3k}{4\pi^3} \quad (f=1)$$

Questo poiché posso identificare un volumetto dello spazio delle fasi con:

$$dV = \frac{2\, d^3r\, d^3k}{(2\pi)^3}\, \underbrace{f(\varepsilon_n(k))}_{\text{fermi dirac}}$$

$$f(T\to 0) = 1 \iff N_{el} = dV = \frac{d^3r\, d^3k}{4\pi^2}$$

Le equazioni del moto semiclassiche implicano che una banda piena rimane piena nel tempo, anche in presenza di campi $\underline{B}$ ed $\underline{E}$ dipendenti dallo spazio e dal tempo. Dunque anche il volumetto si conserva nel tempo (è l'estensione semiclassica del teorema di Liouville).

Possiamo quindi caratterizzare una banda piena "semiclassica" dal fatto che in uno spazio rk sei-dimensionale, la densità elettronica è $1/4\pi^3$, indipendentemente da t.

Una banda con densità elettronica costante NON contribuisce alla corrente elettrica o a quella termica.
Per vederlo consideriamo il nostro volume infinitesimo dello spazio delle fasi, che apporta $d^3k/4\pi^3$ elettroni per unità di volume, ognuno dei quali con velocità:

$$\vec{v}(\underline{k}) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon(\underline{k})}{\partial \underline{k}}$$

Sommandoli su tutti i $\underline{k}$ nella 128, troviamo che il contributo totale alla densità di corrente elettrica e termica è:

$$\vec{j} = (-e)\int \frac{d^3k}{4\pi^3}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{\partial \varepsilon(\underline{k})}{\partial \underline{k}}\right)$$

[allora $f(\varepsilon_F) = 1$]

Se il potenziale chimico è in MEZZO a 2 bande (vd fig. prima) e la banda PIÙ BASSA è piena, allora:

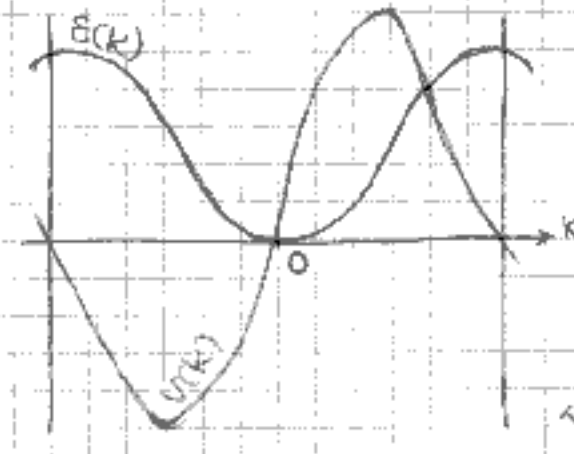
$$\vec{j} = 0$$

La corrente associata è: $I(r') = \int_{\text{cella primitiva}} dr\, f(r+r') = \text{costante}$

l'integrale di una f periodica spostata di un r' arbitrario non cambia

$$\mapsto \int_{CP} dt\, \nabla_{r'} f(r+r') = \int_{CP} dr\, \nabla_r f(r+r') = 0$$

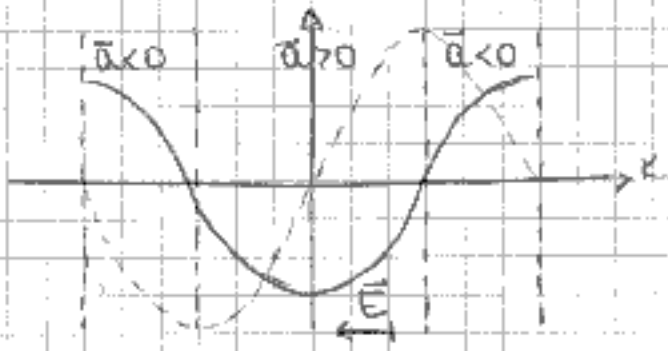
Prendendo $f = \varepsilon$ e $CP = 1BZ$, abbiamo dimostrato che $\vec{j} = 0$.



$v_n(\underline{k}) \sim \nabla_k \varepsilon_n(\underline{k}) \Rightarrow$ l'integrale sarà nullo

Quindi, per poter parlare di TRASPORTO, devo considerare BANDE SEMIPIENE.

Per esempio, un atomo monovalente riempirà solo metà degli stati k disponibili.



• **BACK-SCATTERING:**

Sappiamo che il $\underline{k}$ cresce sempre e che, nel caso in figura, la sua evoluzione è regolata da:

$$\hbar \dot{\underline{k}} = -e\underline{E}$$

La velocità dell'elettrone invece evolve come il tratteggio rosso, perché considero anche il contributo:

$$v(\underline{k}) = \frac{\partial \varepsilon(\underline{k})}{\partial \underline{k}}$$

Immaginiamo di essere su un max, o intorno ad esso. 20/12/16

$$\begin{cases} E(k) = E(k_0) - A(k-k_0)^2 \\ \vec{v}(k) = \frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k} = -\frac{\hbar}{m}(k-k_0) \\ \vec{a}_k(k) = -\frac{\hbar}{m}\dot{k} < 0 \end{cases} \qquad A = \frac{\hbar^2}{2m} > 0 \qquad \circledast$$

$$\mapsto \boxed{\vec{a} \parallel -\dot{k}}$$

Non deve stupire che $\vec{a}$ sia diversa dall'azione del semplice campo esterno. Chi subisce solo le forze è k, che NON è la quantità di moto, infatti. Al contrario, $\vec{a}$ tiene conto di tutto ciò che il elettrone percepisce, anche i potenziali interni al sistema.

$$\mapsto -m\vec{a} = \hbar\dot{k} = -e\left(\vec{E} + \frac{\vec{v}_g(k)}{c} \wedge \vec{H}\right)$$

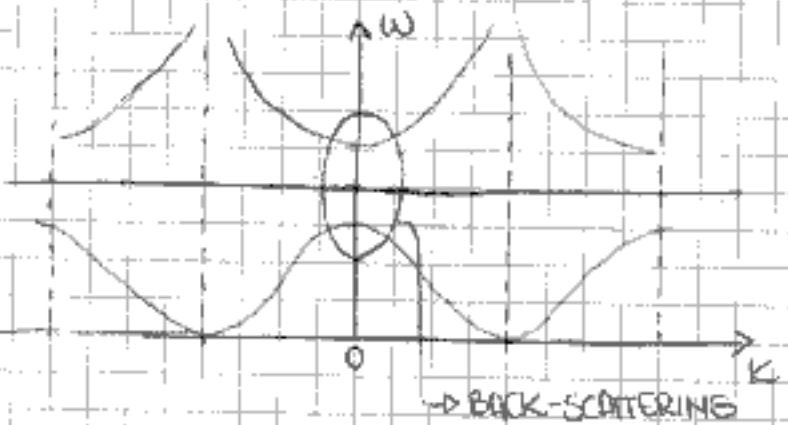
$$m\vec{a} = e\left(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c} \wedge \vec{H}\right) \mapsto$$ questo mi dice che i portatori di carica reagiscono al campo elettrico come se avessero una CARICA POSITIVA $+e$

Questo è il risultato dello studio del problema con un approccio alla Drude" (elettroni liberi come se non fosse nel reticolo).

Quindi, nel modello di Drude, i portatori di carica si comportano come positivi o come negativi a seconda che, nella dispersione, si trovino nella parabola positiva o negativa.

La presenza di parabole sia positive che negative è dovuta al potenziale reticolare: infatti, un'onda che incide, quando percepisce il reticolo, ha BACK SCATTERING

↳ La sua velocità a un certo punto si annulla per poi invertirsi.



→ BACK-SCATTERING

Questo risultato sul cambio di risposta elettrica degli elettroni è il più grande successo della teoria semiclassica.

A un certo punto, i portatori cambiano da $\boxed{\text{ELETTRONI} \longmapsto \text{LACUNE}}$

Torniamo ora a $\circledast$: dato che la risposta di una lacuna è la stessa che avrebbe un elettrone se occupasse una buca, questo torna col fatto che le lacune si comportano come ordinarie particelle di carica positiva

La richiesta che una buca sia sufficientemente vicina al massimo della banda simmetrica ci porta a considerare che la lacuna sia nel minimo della sua banda!

$$K\,a = K\cdot\frac{d\vec{v}}{dt} = K\frac{d}{dt}\left(\frac{1}{\hbar}\frac{\partial E}{\partial k}\right) = \frac{1}{\hbar^2}\sum_{ij}\boxed{K_i\frac{\partial^2 E}{\partial k_i \partial k_j}\dot{k}_j} \rightarrow \text{FORMA QUADRATICA}$$

$\left(\frac{dv}{dk} = \frac{d^2E}{dk^2}\right)$ posso scrivere $\quad \vec{a} = \frac{\partial v}{\partial t} = \frac{\partial v}{\partial k}\left(\frac{\partial k}{\partial t}\right)\hat{k}$

← POSITIVA se sono vicino a un minimo

NEGATIVA se sono vicino a un massimo

La quantità m^* è definita come massa efficace della lacuna. Più in generale, possiamo definire:

$$[M^{-1}(k)] = \pm \frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 \mathcal{E}(k)}{\partial k_i \partial k_j}$$ ◀ TENSORE DELLA MASSA EFFICACE

Il segno lo scelgo in modo che $M^{-1}(\underline{k})$ sia sempre definita positiva.

$$\mapsto \vec{a} = \frac{d\vec{v}}{dt} = \pm [M^{-1}(\underline{k})] \hbar \dot{\underline{k}}$$

Vediamo ora come giustificare la parte in funzione del campo nell'equazione:

$$m\vec{a} = \hbar \dot{\underline{k}} = -e\left(\underline{E} + \frac{\vec{v}(\underline{k})}{c} \wedge \vec{H}\right)$$

Si ha:

$$\begin{cases} \mathcal{E} = \mathcal{E}_n(\underline{k}(t)) - e\phi(r(t)) \\ \underline{E} = -\vec{\nabla}\phi \end{cases}$$

→ modifica l'energia con il campo

vogliamo che l'energia si conservi:

$$\mapsto \frac{d\mathcal{E}}{dt} = \hbar \left(\frac{1}{\hbar} \frac{\partial \mathcal{E}_n}{\partial \underline{k}}\right) \dot{\underline{k}} - e\vec{\nabla}\phi \dot{r} = \vec{v} \cdot (\hbar \dot{\underline{k}} - e\vec{\nabla}\phi) = 0$$

coerentemente con l'assunzione che $\underline{k}$ e $\mathcal{E}(\underline{k})$ lungo il campo siano entrambe costanti del moto.

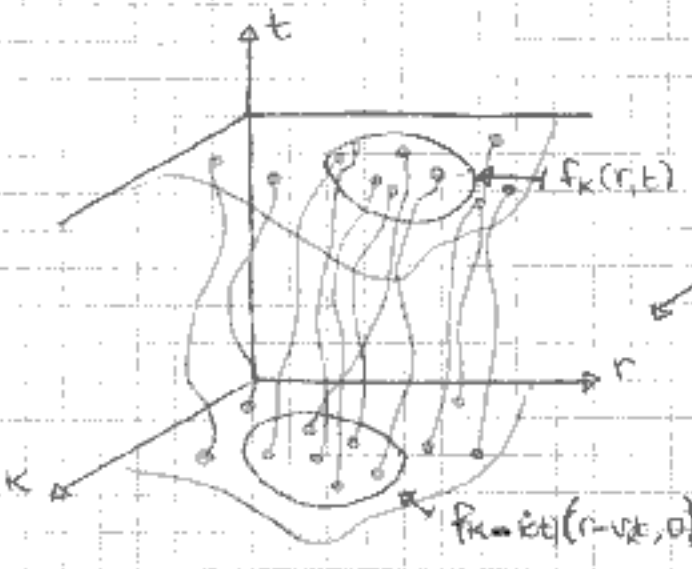
10/01/17

- **STUDIO DELLA DISTRIBUZIONE DEGLI ELETTRONI : EQ. DI BOLTZMANN**

Con l'approccio semiclassico si cerca di assegnare a un elettrone una posizione e un impulso. Dal punto di vista della MQ questo è impossibile, ma se lo faccio considerando un pacchetto d'onda e la sua velocità media, diventa lecito.

$$\mapsto v \propto \nabla_k \mathcal{E}_k$$

Vogliamo studiare la distribuzione degli elettroni $f_{\underline{k}}(r,t)\, dr\, dk$:



$$\begin{cases} \dot{r} = v(t) \\ \hbar \dot{k} = e\left(\underline{E} + \frac{1}{c} \underline{v} \wedge \underline{H}\right) \end{cases}$$

Questo volumetto evolve nel tempo secondo quanto descritto dal modello semiclassico e, per il th di Liouville, la ρ di punti dentro questo è costante.

Uno dei più grandi traguardi della teoria semiclassica è la spiegazione del fenomeno per cui la teoria dell'elettrone libero ha senso solo se consideri i portatori come se avessero carica positiva.

Vediamo cosa può far variare la distribuzione $f_{\underline{k}}(\underline{r},t)$:

1. $\underline{k}$ fissato ($\Rightarrow \underline{v} = \underline{v}_{\underline{k}}$)

Allora: $f_{\underline{k}}(\underline{r},t) = f_{\underline{k}}(\underline{r}-\underline{v}_{\underline{k}}t, 0) \Rightarrow \left.\frac{\partial f_{\underline{k}}(\underline{r},t)}{\partial t}\right|_{\text{diffusione}} = \frac{\partial f}{\partial \underline{r}} \cdot \frac{d\underline{r}}{dt} = -\underline{v}_{\underline{k}} \frac{\partial f_{\underline{k}}}{\partial \underline{r}}$

2. Metto un CAMPO ESTERNO: mi fa variare $\underline{k}$, mantenendo $\underline{r}$ costante

$$f_{\underline{k}}(\underline{r},t) = f_{\underline{k}-\underline{k}t}(\underline{r},0) \Rightarrow \left.\frac{\partial f_{\underline{k}}(\underline{r},t)}{\partial t}\right|_{\text{campo}} = \frac{\partial f}{\partial \underline{k}} \cdot (-\dot{\underline{k}}) =$$

$$= -\frac{\partial f}{\partial \underline{k}} \cdot \frac{e}{\hbar}\left(\underline{E} + \frac{1}{c}\underline{v}_{\underline{k}} \wedge \underline{H}\right)$$

3. Introduciamo le COLLISIONI DEGLI ELETTRONI CON LE IMPUREZZE:

- Queste possono far variare la densità elettronica:

$$\left.\frac{\partial f_{\underline{k}}(\underline{r},t)}{\partial t}\right|_{\text{collisioni}} = -\int \underbrace{d\underline{k}' f_{\underline{k}}(1-f_{\underline{k}'})\, a(\underline{k},\underline{k}')}_{\text{I}} + \int \underbrace{f_{\underline{k}'}(1-f_{\underline{k}})\, a(\underline{k},\underline{k}')\, d\underline{k}'}_{\text{II}}$$

In pratica:

PER IL 1° TERMINE:

- Il segno meno indica che è possibile che un elettrone dello stato $\underline{k}$ venga scatterato in uno stato $\underline{k}'$
- La variazione è proporzionale alla densità dello stato $\underline{k}$ e al posto vuoto dello stato $\underline{k}'$
- La variazione è anche proporzionale a una funzione $a(\underline{k},\underline{k}')$ che rappresenta la probabilità di scattering

PER IL 2° TERMINE:

- Semplicemente devo considerare che può anche accadere che un elettrone esterno sia scatterato in $f_{\underline{k}}$

In condizioni di STAZIONARIETÀ si ha:

EQ. DI BOLTZMANN ▶ (*) $\boxed{\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{diff}} + \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{campo}} + \left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{coll}} = 0}$

NB STAZIONARIO ≠ EQUILIBRIO !!
$\Rightarrow$ all'equilibrio, avrei ogni singola derivata uguale a zero.

L'applicazione di un campo esterno fa sì che la distribuzione non sia più quella di Fermi:

$$f^{\circ}_{\underline{k}}(\varepsilon) = \frac{1}{\exp(\varepsilon_{\underline{k}} - \mu/k_B T) + 1}$$

Cerchiamo allora la distribuzione e la funzione che la descrive. Nel caso più generale:

$$T = T(\underline{r}) \quad \forall \quad \mu = \mu(\underline{r})$$

Esplicitiamo (*):

$$-\underline{v}_{\underline{k}} \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{r}} - \frac{e}{\hbar}\left(\underline{E} + \frac{1}{c}\underline{v}_{\underline{k}} \wedge \underline{H}\right) \cdot \frac{\partial f}{\partial \underline{k}} = -\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{\text{coll}}$$

Assumiamo che la distribuzione differisca non poco a causa delle numerose perturbazioni esterne:

$$\hookrightarrow f_K(\Gamma, t) + f^\circ(\varepsilon_K) \equiv g_K(\Gamma, t) \text{ piccola} \quad ; \quad \underline{f = f^\circ + g}$$

Sostituendo:

$$-v_K \cdot \frac{\partial f^\circ}{\partial \Gamma} - \frac{e}{\hbar}\left(E + \frac{1}{c} v_K \wedge H\right)\frac{\partial f^\circ}{\partial k} = -\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{coll} + v_K \cdot \frac{\partial g_K}{\partial \Gamma} + \frac{e}{\hbar}\left(E + \frac{1}{c} v_K \wedge H\right) \cdot \frac{\partial g_K}{\partial k}$$

$$\begin{cases} -v_K \cdot \dfrac{\partial f^\circ}{\partial \Gamma} = -v_K \dfrac{\partial f^\circ}{\partial T}\dfrac{\partial T}{\partial \Gamma} - v_K \cdot \dfrac{\partial f^\circ}{\partial \mu}\dfrac{\partial \mu}{\partial \Gamma} \\ \dfrac{\partial f^\circ}{\partial k} = \dfrac{\partial f^\circ}{\partial \varepsilon}\dfrac{\partial \varepsilon}{\partial k} = \dfrac{\partial f^\circ}{\partial \varepsilon}\hbar v_K \\ \dfrac{\partial f^\circ}{\partial T} = \dfrac{\partial f^\circ}{\partial \varepsilon}\left(-\dfrac{\varepsilon-\mu}{k_B T}\right) \\ \dfrac{\partial f^\circ}{\partial \mu} = \dfrac{\partial f^\circ}{\partial \varepsilon} \end{cases}$$

(descrive la distribuzione statistica delle particelle in un fluido, un sistema non approssimabile all'equilibrio termodinamico. Si usa per studiare come un fluido trasporta quantità fisiche come calore e carica, e permette di derivare le proprietà del trasporto)

↳ FORMA ESPLICITA DELL'EQ. DI BOLTZMANN

Mettendo insieme i pezzi:

$$\left(-\frac{\partial f^\circ}{\partial \varepsilon}\right) v_K \cdot \left[\frac{\partial T}{\partial \Gamma}\left(-\frac{\varepsilon-\mu}{k_B T}\right) + eE - \frac{\partial \mu}{\partial \Gamma}\right] = -\left.\frac{\partial f}{\partial t}\right|_{coll} + v_K \frac{\partial g}{\partial \Gamma} + \frac{e}{\hbar c}(v_K \wedge H)\frac{\partial g}{\partial k} + eE \frac{\partial g}{\partial k} + O(E^2)$$

- Vediamo ora un caso più specifico in cui $\begin{cases} T = \text{costante} \\ \mu = \text{costante} \\ H = 0 \end{cases}$

$$\Rightarrow -\frac{\partial f^\circ}{\partial \varepsilon} v_K \cdot eE = \int dk' (f_{k'} - f_k) Q(k, k')$$

- Se poi mi interessano urti completamente elastici contro delle impurezze (che si approssimano come aventi massa infinita) e se considero $f = f^\circ + g$:

$$\Rightarrow -\frac{\partial f^\circ}{\partial \varepsilon} v_K \cdot eE = \int dk' \left[f^\circ_{k'} + g_{k'} - f^\circ_k - g_k\right] a(k, k')$$

con: $f^\circ(\varepsilon_{k'}) = f^\circ(\varepsilon_k)$ per l'urto elastico

e posso definire:

$$\int dk' (g_{k'} - g_k) a(k, k') = \frac{g_k}{\tau}(\tau^{-1})$$

↳ τ = TEMPO DI RILASSAMENTO : $-\dfrac{\partial g}{\partial t} = \dfrac{g}{\tau} \Rightarrow \underline{g_k(t) = g_k(0) e^{-t/\tau}}$

Con questa semplificazione fenomenologica, ottengo quindi per g_k una soluzione molto semplice:

$$\rightarrow \quad \underline{g_k = \left(-\frac{\partial f^\circ}{\partial \varepsilon}\right) e\vec{E}\cdot\vec{v}_k\tau}$$

g_k mi serve per calcolare la corrente totale nel mio sistema, $\vec{J} = \sigma\vec{E}$:

$$\rightarrow \quad \vec{J} = \sum_k e\vec{v}_k f_k = \sum_k e\vec{v}_k g_k + \sum_k e\vec{v}_k f^\circ(\varepsilon_k)$$

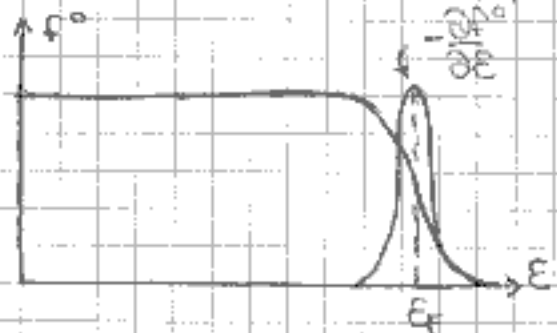
Se il sistema è all'equilibrio, il secondo termine è nullo. Passando quindi al continuo:

$$\vec{J} = \overset{\text{spin}}{(2)}\frac{1}{(2\pi)^3}\int d^3k\, e\vec{v}_k g_k = \frac{1}{4\pi^3}\int dS_\varepsilon \int d\lambda_\varepsilon\, e\vec{v}_k g_k =$$

$$= \frac{1}{4\pi^3}\int dS_\varepsilon \int \frac{d\varepsilon}{|\nabla_k\varepsilon|}\, e\vec{v}_k\left[\left(-\frac{\partial f^\circ}{\partial\varepsilon}\right)e\vec{E}\cdot\vec{v}_k\tau\right]$$

$\rightarrow |\nabla_k\varepsilon|$

agisce come una delta, mi porta tutto al livello di fermi



Per confronto con: $\vec{J} = \sigma\vec{E}$:

$$\rightarrow \quad \vec{J} = \underbrace{\left(\frac{e^2}{4\pi^3\hbar}\int dS_F \vec{v}\,\tau\right)}_{\sigma}\vec{E}$$

Abbiamo quindi le passaggio: 12/01/17

$$\vec{J} = 2e\sum_k \vec{v}_k f_k \quad \rightsquigarrow \quad \vec{J} = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar}\int dS_F \frac{\tau\,\vec{v}_k(\vec{v}_k\cdot\vec{E})}{|\vec{v}_k|} = \overleftrightarrow{\sigma}\vec{E}$$

$\rightarrow$ Tensore

dunque:

$$\underline{\overleftrightarrow{\sigma} = \frac{e^2\tau}{4\pi^3\hbar}\int dS_F \frac{\vec{v}_k\vec{v}_k}{|\vec{v}_k|}} \quad \text{TENSORE CONDUCIBILITÀ ELETTRICA}$$

Se pongo $\underline{\vec{J} = J_x}$ e mi metto in un SISTEMA CUBICO ($\leftrightarrow$ σ è un NUMERO):

$$\rightarrow \quad J_x = \sigma E_x = \frac{e^2\tau}{4\pi^3\hbar}\int dS_F \frac{(v_x^2+v_y^2+v_z^2)}{|\vec{v}_k|}E_x$$

$$\rightarrow \quad \underline{\sigma = \frac{e^2}{4\pi^3\hbar}\tau\int dS_F\,|\vec{v}_k|}$$

Si riduce all'espressione di Drude nel caso particolare di banda parabolica

$$\sigma = ne\delta v = \underbrace{\frac{ne^2\tau}{m}}_{\sigma \text{ di Drude}}\vec{E} \quad \Longleftrightarrow \quad d\varepsilon = \delta v\frac{\partial\varepsilon}{\partial v} = e v E\tau = \delta v\, m v\left(\rightarrow \frac{1}{2}mv^2 = \varepsilon\right) \oplus$$

$$\delta v = \frac{evE\tau}{mv} = \frac{eE\tau}{m} \qquad \rightarrow \left[\frac{\partial\varepsilon}{\partial v} = mv\right]$$

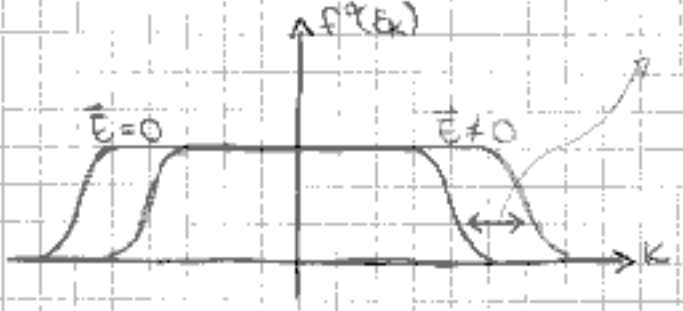
Posso scrivere le relazioni per $\delta v \frac{\partial \varepsilon}{\partial v}$ poiché:

$$\hookrightarrow g = f - f_0 = \left(-\frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\right)\frac{\partial \varepsilon}{\partial \underline{k}} \cdot e\vec{E}\tau$$

$$\hookrightarrow \underline{f} = f_0 - \frac{\partial f^0}{\partial \varepsilon}\frac{\partial \varepsilon}{\partial \underline{k}} \cdot e\vec{E}\tau = \text{al 1° ordine} = \underline{f^0(\varepsilon - e\tau \underline{v}_k \cdot \underline{E})}$$

$\hookrightarrow f^0(\varepsilon - \Delta\varepsilon)$ ⊛

Quindi, per passare dalla f^0 alla f e vedere l'effetto del campo elettrico, mi basta shiftare f^0 stessa:



$$\delta v = (eE\tau)/m$$

$$m\delta v = \underline{eE\tau}$$

è la quantità di cui viene shiftata la funzione di distribuzione!

Guardando questo modello può sembrare che la variazione della distribuzione sia dovuta ad un riassestamento di TUTTI gli elettroni. Questo è fuorviante! In realtà gli unici elettroni che si spostano sono quelli sulla superficie di Fermi (è come se scorressero sopra, da sinistra verso destra)

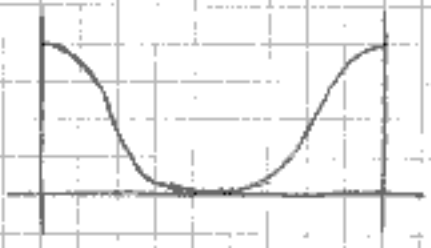
Infatti, come si vede bene da: $\sigma = \frac{e^2}{12\pi^3\hbar}\int dS_F |\underline{v}_k|$

La conducibilità dipende SOLO dagli stati sulla superficie di Fermi.

— I SEMICONDUTTORI OMOGENEI —

Quando abbiamo visto il modello semiclassico:

$$\hbar\dot{\underline{k}} = -e\left(\vec{E} + \frac{\vec{v}}{c}\wedge\vec{H}\right)$$



Se ho elettroni nella parte convessa, questi aumentano la velocità con l'aumentare di $\underline{k}$; se però ne ho anche nella parte concava, quegli elettroni hanno $\vec{v}$ che diminuisce con l'aumentare di $\underline{k}$ $\hookrightarrow$ sembra quindi che si comportano come portatori di carica positiva. Abbiamo quindi introdotto il tensore di massa efficace:

$$[M^{-1}]_{ij} = \dot{\underline{k}} \cdot \underline{a} = \frac{1}{\hbar}\sum_{ij} k_i \frac{\partial \varepsilon_k}{\partial k_i \partial k_j} k_j$$

Gli elettroni in una banda energetica completamente piena NON portano corrente, e nel modello degli elettroni indipendenti questo consente di distinguere t[illegible] isolanti e metalli:

- ISOLANTI: nello spazio di Fermi tutte le bande sono completamente piene e completamente vuote
- METALLI: nello spazio di Fermi ALMENO una banda è piena solo parzialmente

Gli ISOLANTI sono caratterizzati da una gap energetica, E_g, tra il massimo della più alta banda piena e il minimo della più bassa banda vuota. $\longrightarrow$

Un solido con una E_g si comporta come un isolante a $T=0$ ma, a $T>0$, c'è una probabilità NON nulla che alcuni elettroni termicamente eccitati attraversino la gap e passino nella banda vuota: BANDA DI CONDUZIONE. Così si creano lacune nella banda di partenza: BANDA DI VALENZA.

Gli elettroni che salgono possono condurre. L'entità della conduzione dipende da E_g come $\exp(-E_g/2k_BT)$.

I SEMICONDUTTORI sono isolanti che hanno una gap tale che l'eccitazione termica produce una conduzione osservabile a $T < T_{fusione}$.
Sono materiali che, a $T=0$, hanno il potenziale chimico μ che cade proprio a metà della gap energetica.
A questa condizione corrisponde una resistenza infinita e NON c'è conduzione.
Aumentando T, alcune cariche vengono promosse in bande superiori e iniziano a condurre:

$\Rightarrow \rho = \rho(T)$ tende a diminuire con T

Nei metalli succede il contrario: $\rho(T)$ cresce con T.

Nel parametro "conducibilità" la dipendenza da T compare anche nel numero di portatori:

$$\sigma(T) = \frac{e^2}{m}\tau(T)n(T)$$ (nei metalli è solo in τ, che decresce al crescere di T)

La mobilità $\mu = \mu(T)$ dipende solo da $\tau(T)$, quindi la sua dipendenza da T è molto meno rilevante di quella di σ

Semiconduttori e isolanti sono simili perché hanno entrambi la banda energetica piena. Ciò che li distingue è l'ampiezza della gap: quella dei semiconduttori è più piccola.
Grossomodo, nei semiconduttori più importanti si ha $E_g < 2\,eV$ ($\sim 10^{-2}\,eV$)

Consideriamo:

$$\begin{cases} n_c = \#\ e^- \text{ per unità di volume in banda di conduzione} \\ p_v = \#\ \text{buche per unità di volume in banda di valenza} \end{cases}$$

In generale, $n_c(T)$ e $p_v(T)$ dipendono dalle impurezze. Tuttavia, ci sono alcune proprietà che NON dipendono da tutte le impurezze:

1. DENSITÀ DEGLI STATI $g_v(E)$ e $g_c(E)$

   Infatti le impurezze introducono dei nuovi livelli energetici ma NON modificano la $g(E)$:

$$\blacktriangleright\ \underline{n_c(T)} = \int_{E_c}^{\infty} dE\, g_c(E)\,\frac{1}{e^{(E-\mu)/KT}+1}$$

$$\blacktriangleright\ \underline{p_v(T)} = \int_{-\infty}^{E_v} dE\, g_v(E)\left(1-\frac{1}{e^{(E-\mu)/KT}+1}\right) = \int_{-\infty}^{E_v} dE\, g_v(E)\,\frac{1}{e^{(\mu-E)/KT}+1}$$

2. POTENZIALE CHIMICO μ NON DIPENDENZA A $N_c(T)$ e $P_v(T)$:

Le impurezze modificano i valori di n_c e p_v solo tramite il potenziale chimico μ. Se però supponiamo:

$$\begin{cases} \varepsilon_c - \mu \gg k_B T \\ \mu - \varepsilon_v \gg k_B T \end{cases}$$

Avremo:

$$n_c(T) = \int_{\varepsilon_c}^{\infty} d\varepsilon\, g_c(\varepsilon)\, e^{-(\varepsilon-\mu)/k_B T} \cdot e^{-\varepsilon_c + \varepsilon_c} =$$

$$= \underbrace{\int_{\varepsilon_c}^{\infty} d\varepsilon\, g_c(\varepsilon)\, e^{-(\varepsilon+\varepsilon_c)/k_B T}}_{\to N_c(T) \text{ non dipende da } \mu} \cdot e^{-(\varepsilon_c-\mu)/k_B T}$$

$$p_v(T) = \int_{-\infty}^{\varepsilon_v} d\varepsilon\, g_v(\varepsilon)\, e^{-(\mu-\varepsilon)/k_B T} \cdot e^{-\varepsilon_v + \varepsilon_v} =$$

$$= \underbrace{\int_{-\infty}^{\varepsilon_v} d\varepsilon\, g_v(\varepsilon)\, e^{-(\varepsilon_v-\varepsilon)/k_B T}}_{\to P_v(T) \text{ non dipende da } \mu} \cdot e^{-(\mu-\varepsilon_v)/k_B T}$$

$N_c(T)$ e $P_v(T)$ variano poco con T rispetto all'esponenziale che moltiplicano

↦ Possiamo calcolarle esplicitamente, assumendo che la banda di energia possa essere approssimata come

$$\varepsilon_k = \varepsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2}\left(\frac{k_1^2}{m_1} + \frac{k_2^2}{m_2} + \frac{k_3^2}{m_3}\right) \qquad \left(k^2 = k_1^2 + k_2^2 + k_3^2 \text{ è il raggio della SF}\right)$$

Infatti le proprietà di un semiconduttore sono determinate dagli elettroni eccitati in banda di conduzione che si trovano nei livelli prossimi al minimo della banda, in cui è buona l'approssimazione quadratica. Per cui:

$$g(\varepsilon) = 2\int \frac{dk_1 dk_2 dk_3}{8\pi^3} \cdot \frac{1}{|\nabla_k \varepsilon_k|} \qquad \left(\tilde{k}_i = \frac{k_i}{\sqrt{m_i}}\right)$$

$$= 2\sqrt{\frac{m_1 m_2 m_3}{8\pi^3}} \int \frac{d\tilde{k}_1 d\tilde{k}_2 d\tilde{k}_3}{|\nabla_k (\varepsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2}(\tilde{k}_1^2 + \tilde{k}_2^2 + \tilde{k}_3^2))|} =$$

$$= 2\sqrt{\frac{m_1 m_2 m_3}{8\pi^3}} \int \frac{d^3\tilde{k}}{|\nabla_k (\varepsilon_0 + \frac{\hbar^2}{2}\tilde{k}^2)|} = \left(\begin{array}{l}\text{passo in sferiche con} \\ r = \tilde{k} = \text{costante}, \\ \text{integro solo sulla superficie}\end{array}\right)$$

$$= \frac{m^{3/2}}{4\pi^3} \frac{1}{\hbar^2} \int_{d\Omega} \frac{d\theta\, d\varphi\, \sin\theta \cdot \tilde{k}^2}{\tilde{k}} = \frac{m^{3/2}}{4\pi^3\hbar^2} \cdot 4\pi\tilde{k} =$$

$$\left(\text{con: } \frac{k}{m} = \sqrt{\frac{2}{\hbar^2}(\varepsilon_k - \varepsilon_0)} \;\mapsto\; \tilde{k} = \frac{\sqrt{2(\varepsilon_k - \varepsilon_0)}}{\hbar}\right)$$

$$= \frac{m^{3/2}}{\pi^2\hbar^2} \frac{\sqrt{2(\varepsilon_k - \varepsilon_0)}}{\hbar} = \underbrace{\sqrt{2(\varepsilon_k - \varepsilon_0)} \cdot \frac{m^{3/2}}{\pi^2\hbar^3}}$$

Da cui:

$$\begin{cases} N_c = \int_{E_c}^{\infty} dE\, g_c(E)\, e^{-(E-\mu)/K_BT} = \frac{1}{4}\left(\frac{2m_c K_B T}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = 2.5\left(\frac{m_c}{m}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{300k}\right)^{3/2}\cdot 10^{19}\ cm^{-3} \\ P_v = \int_{-\infty}^{E_v} dE\, g_{sv}(E)\, e^{-(E_v-E)/K_BT} = \frac{1}{4}\left(\frac{2m_v K_B T}{\pi\hbar^2}\right)^{3/2} = 2.5\left(\frac{m_v}{m}\right)^{3/2}\left(\frac{T}{300k}\right)^{3/2}\cdot 10^{19}\ cm^{-3} \end{cases}$$

$\Rightarrow$ le # di portatori per unità di volume ha come LIMITE SUPERIORE $10^{19}\ cm^{-3}$

Rimane sempre la dipendenza da μ in n_c e p_v, tuttavia se ne va nel prodotto:

$$\boxed{n_c(T)\,p_v(T) = N_c(T)\,P_v(T)\, e^{-(E_c-E_v)/K_BT}}$$ LEGGE DI AZIONE DI MASSA

▶ CASO INTRINSECO: le impurezze sono TRASCURABILI nel calcolo della densità dei portatori.
Gli elettroni di conduzione possono venire solo dalla banda di valenza, lasciando quindi una buca:

$$\underline{n_c(T) = p_v(T) \equiv n_i(T)}$$

Cioè:

$$\boxed{n_i(T)} = \left(N_c(T)P_v(T)\right)^{1/2} e^{-E_g/2K_BT} = 2.5\left(\frac{m_c}{m_e}\right)^{3/4}\left(\frac{m_v}{m_e}\right)^{3/4}\left(\frac{T}{300K}\right)^{3/2} e^{-E_g/2K_BT}\cdot 10^{19}\ cm^{-3}$$

• Ricaviamo quanto vale il potenziale chimico in funzione di T:

$$n_c = p_v \mapsto N_c\, e^{-(E_c-\mu_i)/K_BT} = P_v\, e^{-(\mu_i-E_v)/K_BT}$$

$$\mapsto \ln\left(\frac{P_v}{N_c}\right) = \frac{\mu_i - E_v - E_c + \mu_i}{K_BT}$$

$$\underline{\mu_i = \frac{K_BT}{2}\ln\left(\frac{P_v}{N_c}\right) + \frac{E_g}{2} + E_v}$$ potenziale chimico caso intrinseco

A $T=0$, μ_i è al centro della banda di energia. Inoltre, $\frac{P_v}{N_c}$ è dell'ordine dell'unità, quindi in ogni caso μ_i non si scosta dal centro più di $\pm K_BT$.
Finché T è piccola, μ_i si trova SEMPRE lontano da E_c e E_v, quindi la condizione:

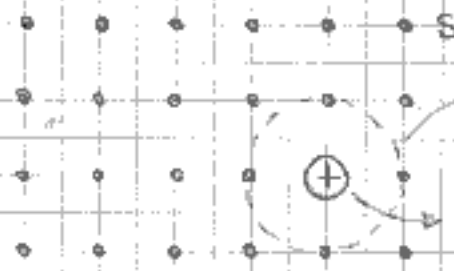
$$\begin{cases} E_c - \mu \gg K_BT \\ \mu - E_v \gg K_BT \end{cases}$$ è soddisfatta.

▶ CASO ESTRINSECO:

12/04/17

Le impurezze contribuiscono in modo significativo alla densità dei portatori.

- Cosa succede quando aggiungo impurezze a un materiale? Consideriamo il silicio (gruppo IV) e aggiungiamo un'impurezza di arsenico (gruppo V):



Sto schematizzando l'impurezza con un atomo idrogenoide, e un elettrone è quello ceduto dall'As per rendersi simile all'ambiente circostante.

In banda di conduzione inoltre c'è una massa efficace:

$$m^* \sim m_0 \cdot 0{,}1 \div 0{,}5 \quad \text{molto piccola}$$

L'elettrone libero risente di un potenziale di Coulomb $V \sim \frac{e^2}{\varepsilon(\varepsilon_r)} \sim 10 \div 100$ molto grande

Da cui:

$$a_0 = \frac{\hbar^2}{m_0 e^2} \quad \mapsto \quad \hat{a} = \frac{\hbar^2 \varepsilon_r}{m^* e^2} = \underbrace{\frac{\hbar^2}{m_0 e^2}}_{a_0} \cdot \frac{m_0}{m^*} \varepsilon_r \sim 5 \cdot (10 \div 100)$$

↳ $\hat{a} \gg a_0$: questo quantifica l'assunzione che il sistema sia schematizzabile come un atomo idrogenoide immerso in un mezzo continuo

L'energia di questo atomo idrogenoide è: $E_0 \sim \frac{m^*}{m_0} \frac{1}{\varepsilon_r^2} \cdot 13{,}6\ \text{eV} \sim 10\ \text{meV}$ (stato fondamentale)

↦ Si crea un livello che è a qualche meV dal fondo della banda di conduzione

- Se, al contrario, l'impurezza è del gruppo III, allora essa attrae un elettrone, per somigliare a un elemento del gruppo IV.

↦ Si crea una lacuna e si ritrova un livello a qualche meV dal massimo della banda di valenza.

GLI STATI ENERGETICI GENERATI DALLA PRESENZA DI IMPUREZZE SI DICONO DONORI O ACCETTORI !!

- Vediamo come vengono popolati i livelli delle impurezze all'equilibrio termico:

1) LIVELLI DEI DONORI: non possono ospitare due elettroni in un livello donore poiché, a causa della repulsione coulombiana, se avessi 2 elettroni localizzati in quel livello, la banda avrebbe una energia talmente alta che è essenzialmente proibita.

- In generale, il numero di elettroni all'equilibrio termico è dato da:

$$\langle n \rangle = \frac{\sum N_j e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}{\sum e^{-\beta(E_j - \mu N_j)}}$$

sommato su tutti gli stati del sistema

Nel caso in cui il sistema abbia una singola impurità, abbiamo 3 possibili casi:

$$\begin{cases} 1 \text{ senza elettroni che diano contributo energetico } \{0\} \\ 2 \text{ con un singolo elettrone di energia } \varepsilon_d \quad \{\uparrow;\downarrow\} \end{cases}$$

Dunque, la probabilità che, dato UN donore, esso sia occupato da un elettrone è:

$$\langle n_j \rangle = \frac{2e^{-\beta(\varepsilon_d-\mu)}}{1+2e^{-\beta(\varepsilon_d-\mu)}} = \frac{1}{\frac{1}{2}e^{\beta(\varepsilon_d-\mu)}+1}$$

lo stato a zero elettroni ha energia zero

Da cui:

$$\boxed{n_d = \frac{N_d}{\frac{1}{2}e^{\beta(\varepsilon_d-\mu)}+1}}$$

di stati occupati se ho N_d donore

elettroni che possono stare in un

2) LIVELLI DEGLI ACCETTORI: se lo si vede come livello elettronico, al contrario dei livelli donori, un livello accettore NON può essere vuoto. Sempre 3 casi:

$$\begin{cases} 1 \text{ doppiamente occupato } \{\uparrow\downarrow\} \\ 2 \text{ con singolo elettrone di energia } \varepsilon_a \ \{\uparrow;\downarrow\} \end{cases}$$

Dunque, il # medio di elettroni in un livello accettore è proporzionale alla probabilità di occupazione:

$$\langle n_a \rangle = \frac{e^{\beta(\mu-\varepsilon_a)}+1}{\frac{1}{2}e^{\beta(\mu-\varepsilon_a)}+1}$$

NB. In questo caso,
- se accetto 2 e⁻ $\Rightarrow \varepsilon = \varepsilon_a$
- se accetto 1 e⁻ $\Rightarrow \varepsilon = 0$

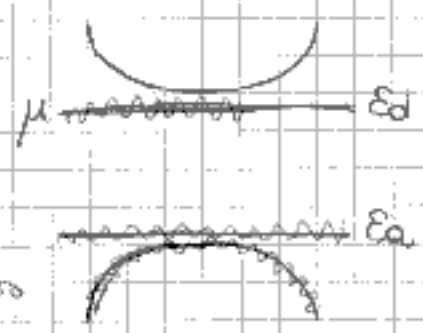
con: $\boxed{p_a = 2 - \langle n_a \rangle}$

Da cui:

$$\boxed{p_a = \frac{N_a}{\frac{1}{2}e^{\beta(\mu-\varepsilon_a)}+1}}$$

stati occupati se ho N_a elettroni che possono stare in un accettore

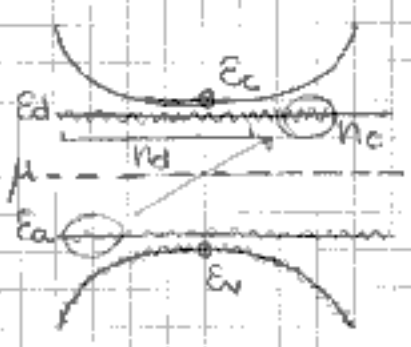
- Cosa succede per $N_d \gg N_a$, a $T=0$?



Alcuni donori passano il loro e⁻ in eccesso agli accettori e li riempiono. Ne restano $N_d - N_a$ che hanno ancora un elettrone in più $\Rightarrow \mu = \varepsilon_d$,

↳ a $T=0$, μ sta al livello di Fermi, cioè l'ultimo occupato

- Per $N_d \gg N_a$ a $T>0$?



Ho anche gli elettroni di conduzione:

$$n_d + n_c = N_d - N_a + p_v + p_a$$

Assumiamo che μ sia a metà tra le due bande:

$$\begin{cases} \varepsilon_c - \mu(T) \gg k_BT \Rightarrow \varepsilon_d - \mu(T) \gg k_BT \\ \mu - \varepsilon_v \gg k_BT \Rightarrow \mu(T) - \varepsilon_a \gg k_BT \end{cases}$$

- Siamo quindi nel limite: $\begin{cases} E_d - \mu >> KT \\ \mu - E_a >> KT \end{cases}$

Supponiamo di partire da un materiale intrinseco e di aggiungere dei donori. Abbiamo:

$$\begin{cases} \Delta n = n_c - p_v = N_d - N_a \quad \mapsto \quad p_v = n_c - \Delta n \\ n_c p_v = n_i^2 \quad \mapsto \quad n_c(n_c - \Delta n) = n_i^2 \end{cases}$$

Da cui:

$$\Delta n = n_c - \frac{n_i^2}{n_c} \quad \mapsto \quad \begin{cases} n_c = \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_i^2} + \frac{1}{2}\Delta n \\ p_v = \frac{1}{2}\sqrt{(\Delta n)^2 + 4n_i^2} - \frac{1}{2}\Delta n \end{cases}$$

Consideriamo 3 possibili casi:

1. $N_d > N_a \ \vee \ n_i >> \Delta n$, $\quad \mapsto \quad n_c \simeq n_i + \frac{1}{2}\Delta n$

2. $N_d < N_a$, $\quad \mapsto \quad \begin{cases} p_v \simeq n_i - \frac{1}{2}\Delta n \\ n_c \simeq \frac{n_i^2}{N_d - N_a} \end{cases}$

3. $N_d - N_a >> n_i$, $\quad \mapsto \quad \begin{cases} n_c \simeq N_d - N_a \\ p_v \simeq \frac{n_i^2}{N_d - N_a} \ll n_i \end{cases}$

↳ oppure: $\begin{cases} n_c = n_i \exp[\beta(\mu - \mu_i)] \\ p_v = n_i \exp[-\beta(\mu - \mu_i)] \end{cases}$

In questo caso si ha:

$$\frac{\Delta n}{n_i} = \frac{n_c - p_v}{n_i} = \frac{2n_i \sinh[\beta(\mu - \mu_i)]}{n_i} = 2\sinh[\beta(\mu - \mu_i)]$$

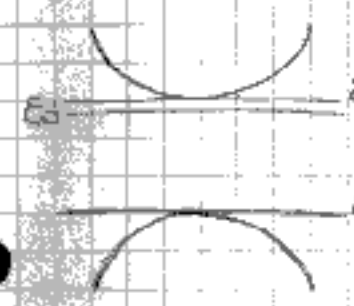
In più, vale:

$$N_d - N_a >> n_i \quad \mapsto \quad n_i << \Delta n$$

da cui: $\frac{\Delta n}{n_i}$ è grande se $\mu - \mu_i > K_B T$, ma non mi serve che sia molto maggiore, perché sinh è un esponenziale

19/01/17

- Consideriamo il caso in cui: $\begin{cases} E_c - E_v >> K_B T \\ n_c(T) = N_c(T)\, e^{(\mu - E_c)/K_B T} \\ n_d(T) = N_d(T) \cdot [1 + e^{(E_d - \mu)/KT}]^{-1} \end{cases}$



Si ha che il # di donori ionizzati è:

$$\boxed{N_d^+} = N_d - \frac{N_d}{1 + e^{(E_d - \mu)/KT}} = \frac{N_d}{1 + e^{-\beta(E_d - \mu)}} = \frac{N_c(T)\, e^{\beta(\mu - E_d)}}{}$$

Supponiamo ora che μ sia tra E_d ed E_c, cioè supponga: $-\beta(E_d-\mu) \gg 1$
In questo caso:

$$N_d^+ \cong N_d e^{\beta(E_d-\mu)} \mapsto N_c e^{\beta(\mu-E_c)} \cong N_d e^{\beta(E_d-\mu)}$$

da cui ricaviamo:

$$\frac{N_d}{N_c} = \exp\left[\beta(2\mu - E_c - E_d)\right] \mapsto \underline{\mu = \frac{E_c+E_d}{2} + \frac{KT}{2}\ln\left(\frac{N_d}{N_c(T)}\right)}$$

Ricordando la relazione alla base:

$$n_c(T) = N_c(T) e^{\beta(\mu+E_c)}$$

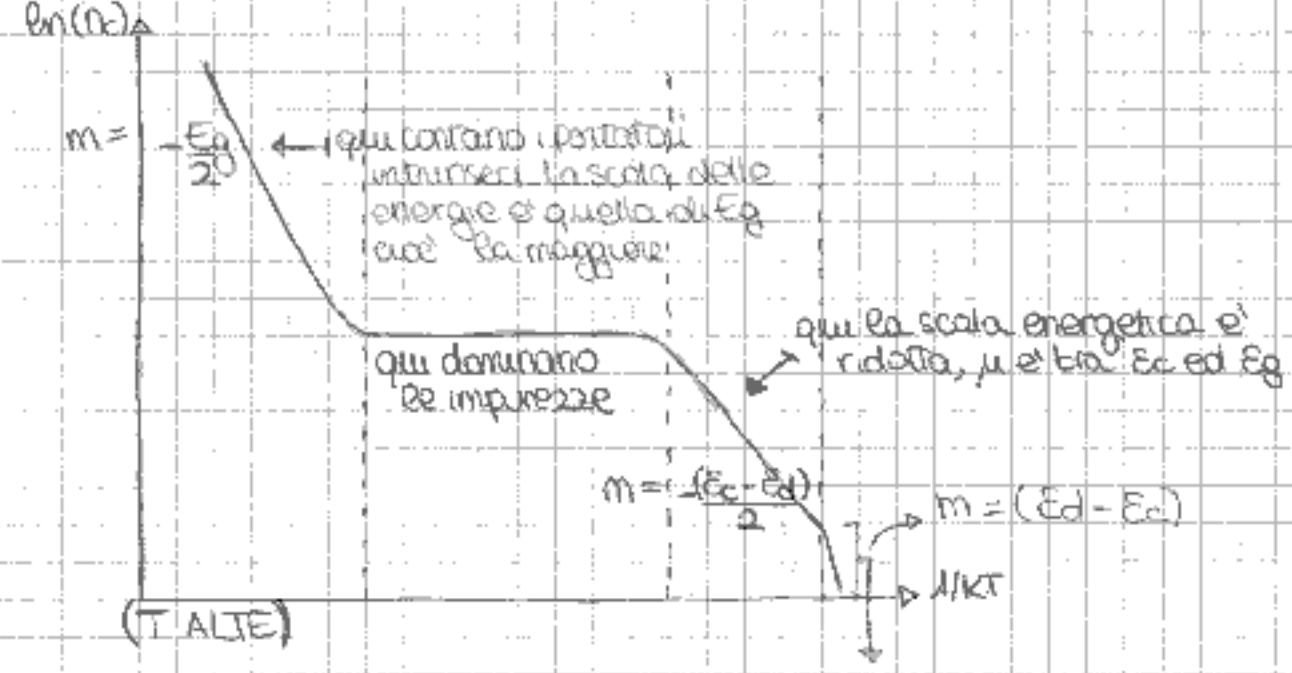
sostituiamo quella trovata per il potenziale chimico:

$$\boxed{n_c(T)} = N_c(T) \exp\left[\beta\left(\frac{E_c+E_d}{2} + KT\ln\sqrt{\frac{N_d}{N_c}} - E_c\right)\right] =$$

$$= N_c(T)\sqrt{\frac{N_d}{N_c}}\exp\left(-\frac{E_c-E_d}{2K_BT}\right) = \underline{\sqrt{N_c(T)N_d}\, e^{-(E_c-E_d)/2K_BT}}$$

Nel limite di $T \mapsto 0$, μ è ESATTAMENTE a metà tra E_c ed E_d

• Ricapitoliamo graficamente:



per $T \mapsto 0$, μ finisce in corrispondenza di E_d, quindi rispetto al tratto decrescente, raddoppia il gap
↦ aumenta di conseguenza la pendenza

– SEMICONDUTTORI NON OMOGENEI –

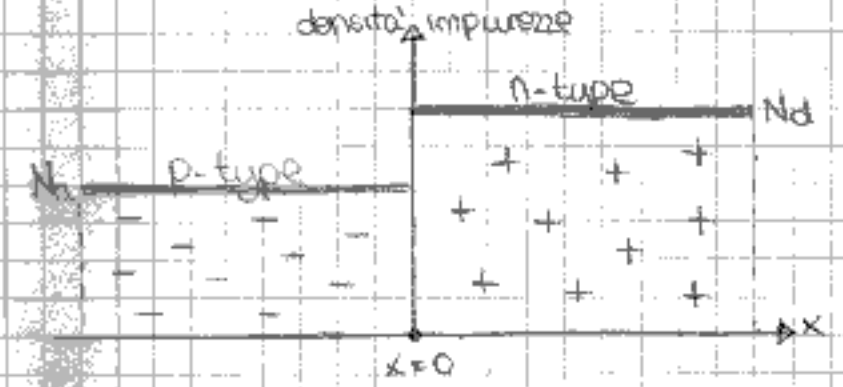
Sono cristalli in cui le impurezze sono non omogenee in modo controllato. Vengono studiati attraverso l'osservazione del comportamento della densità e della corrente degli elettroni e delle lacune, sia in assenza che in presenza di un potenziale applicato.

I semiconduttori non omogenei più interessanti sono quelli in cui la concentrazione locale di donori e accettori varia con la posizione. Questi necessitano di metodi di costruzione molto delicati, perché è necessario che non ci sia un eccessivo incremento dello scattering elettronico associato alla variazione della concentrazione delle impurezze.

▶ LE GIUNZIONI P-N:

Esempio più semplice di semiconduttore non omogeneo. Nel cristallo con una giunzione p-n, la concentrazione di impurezze varia solo lungo una data direzione (considerato l'asse x).

- Per x negative, c'è una preponderanza di accettori ⇒ p-type (–)
- Per x positive, prevalgono i donori ⇒ n-type (+)



$$N_d(x) = \begin{cases} N_d & x>0 \\ 0 & x<0 \end{cases}$$

$$N_a(x) = \begin{cases} 0 & x>0 \\ N_a & x<0 \end{cases}$$

La concentrazione non uniforme di impurezze ovviamente induce una non uniformità nelle densità $n_c(x)$ e $p_v(x)$ delle bande di conduzione degli elettroni e quelle di valenza delle lacune.

Cerchiamo la dipendenza delle bande da x.
Ciò impone l'uso di un modello in qualche modo classico, poiché è ℓ funzione di k, quindi NON posso conoscere simultaneamente quello che succede in spazio reale e spazio-k se faccio un discorso quantistico!

Usiamo il modello semiclassico:

$$H = \varepsilon_n\left(\frac{\hat{p}}{\hbar}\right) - e\phi(x) \quad \mapsto \text{hamiltoniana elettronica dove } \phi(x) \text{ è un potenziale elettrostatico sovrapposto al potenziale periodico del cristallo}$$

↳ affinché sia valido l'approccio semiclassico, è necessario che $\phi(x)$ vari molto lentamente

Vogliamo quindi determinare la densità di portatori e il potenziale elettrostatico $\phi(x)$ indotto dal drogaggio non uniforme.

In questo caso, basta ripetere la procedura del caso uniforme, ma usando l'energia dell'elettrone semiclassica $\mathcal{E}(k)$ in cui ogni livello è shiftato di $e\phi(x)$

Dunque l'equazione per la densità dei portatori all'equilibrio è:

$$\begin{cases} n_c(x) = N_c(T) \exp\left[-\left(\frac{E_c - e\phi(x) - \mu}{K_B T}\right)\right] \\ p_v(x) = P_v(T) \exp\left[-\left(\frac{\mu - E_v + e\phi(x)}{K_B T}\right)\right] \end{cases}$$

Supponiamo che T sia tale che il semiconduttore sia in regime estrinseco - il potenziale $\phi(x)$ viene fuori dall'equazione di Poisson, che risolvo in maniera autoconsistente.

Nel caso intrinseco, le impurità sono completamente ionizzate, dunque lontano ($x \to +\infty$) dall'n-side, la densità di portatori nella banda di conduzione è molto simile alla densità N_d dei donori e, analogamente, lontano ($x \to -\infty$) dal p-side, è simile alla densità N_a di accettori:

$$\begin{cases} N_d = n_c(+\infty) = N_c(T) \exp\left[-\left(\frac{E_c - e\phi(\infty) - \mu}{K_B T}\right)\right] \\ N_a = p_v(-\infty) = P_v(T) \exp\left[-\left(\frac{\mu - E_v + e\phi(-\infty)}{K_B T}\right)\right] \end{cases}$$

Poiché il intero cristallo è in equilibrio termico, μ non varia mai la sua posizione. Questo equivale ad imporre che il potenziale attraverso la giunzione sia, graficamente:

$$e\phi(\infty) - e\phi(-\infty) = E_c - E_v + K_B T \ln\left[\frac{N_d N_a}{N_c P_v}\right]$$

da cui:

$$e\Delta\phi = E_g + K_B T \ln\left[\frac{N_d N_a}{N_c P_v}\right]$$

Studiando la giunzione p-n, è come se volessi unire i due casi:

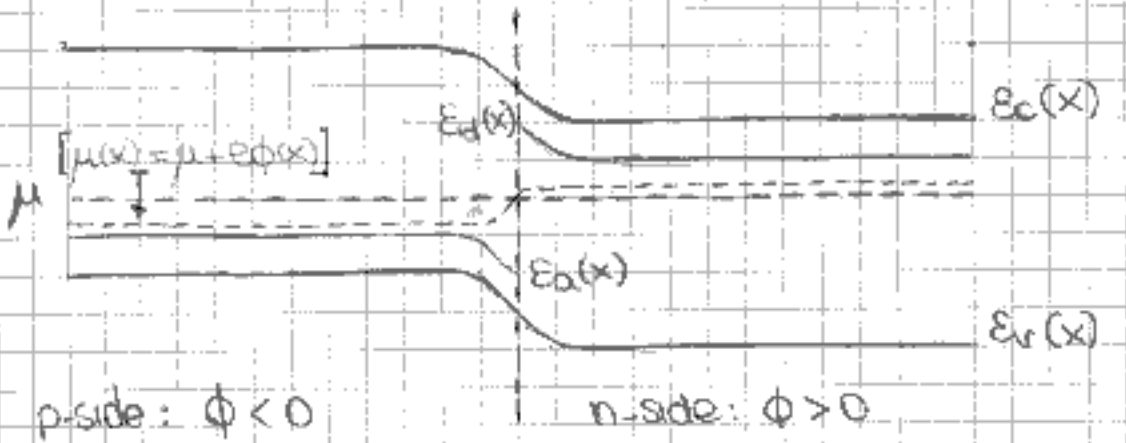
Mi ritrovo quindi con:

- Su E_d un eccesso di carica positiva compensato dalla carica negativa su E_c (gli elettroni si spostano da E_d e E_c)
- Su E_a un eccesso di carica negativa compensata dalla carica positiva sulla banda di valenza E_v.

→ A questo punto gli elettroni in eccesso in banda di conduzione tendono ad andare a riempire le lacune in banda di valenza.

⇒ C'è un eccesso di carica nella zona di svuotamento (assente di portatori mobili), che rimane tale.

Sovrapponendo i due casi, all'equilibrio termico si ha:



Ridefinendo: $\boxed{\mu_e(x) = \mu + e\phi(x)}$ come potenziale elettrochimico,

avremo la dipendenza da ϕ di: $\begin{cases} E_c(x) = E_c - e\phi(x) \\ E_v(x) = e\phi(x) - E_v \end{cases}$

Considerando inoltre le condizioni al contorno, possiamo determinare $\phi(x)$:

$$\text{L.P.} \quad -\nabla^2\phi = -\frac{d^2\phi}{dx^2} = \frac{4\pi\rho(x)}{\varepsilon}$$

con $\rho(x)$ = densità di carica dovuta alle impurezze e ai portatori:

$$\rho(x) = e\left[N_d(x) - N_a(x) - n_c(x) + p_v(x)\right]$$

sostituendo questa $\rho(x)$, si può risolvere $\phi(x)$ in modo esatto.

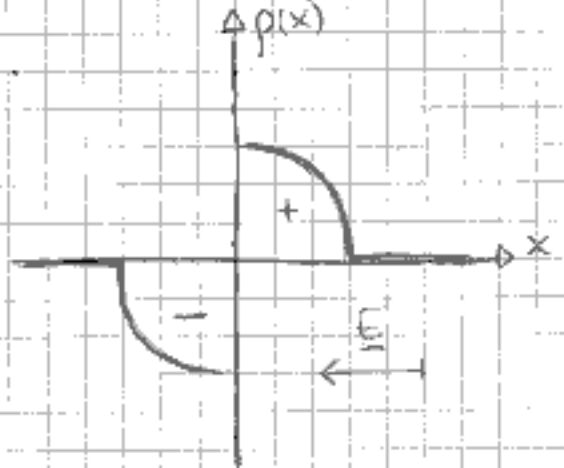
(Avendo ridefinito il potenziale μ_e, questo assume una dipendenza da x, in vece del grafico)

$N_d(x)$: i donori che vanno in banda di conduzione lasciano +
$N_a(x)$: gli accettori che vanno in banda di valenza lasciano una carica −
$n_c(x)$: elettroni (carica −)
$p_v(x)$: buche (carica +)

L'effetto è sempre quello di un CAMPO ELETTRICO nella zona di giunzione

{ Quando sono lontano dalla giunzione, $\rho(x) = 0$.
{ In $x \neq 0$, $\rho(x) \neq 0$

Di conseguenza, si genera un campo elettrico non nullo che all'equilibrio impedisce agli elettroni di ricombinarsi con le buche



Per ricavare il potenziale $\phi(x)$, occorre risolvere l'equazione di Poisson:

$$\ddot{\phi}(x) = -\frac{4\pi}{\varepsilon}\rho(x)$$

Questa però, una volta costituito $\rho(x)$, non è risolvibile in forma esatta e va risolta numericamente.

↳ METODO APPROSSIMATO: la variazione del potenziale $\phi(x)$ avviene in una regione:

$$-d_p < x < d_n$$

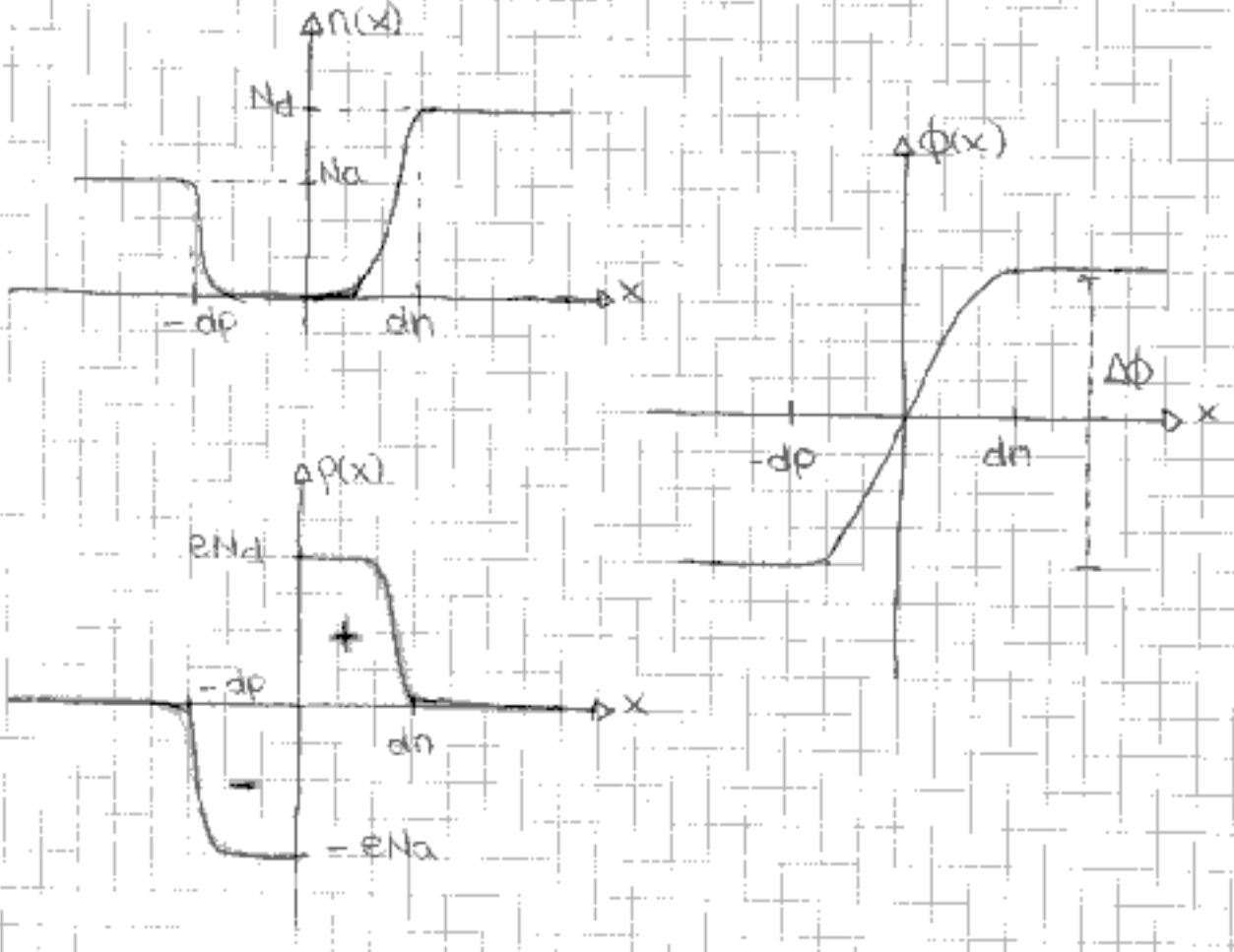
al di fuori della quale $\phi(x)$ assume un valore asintotico a:

$$\begin{cases} n_n = N_d & (\rho = 0) \\ p_p = N_a \end{cases}$$

⟹ all'interno della regione, invece, tranne che sul bordo, $\phi(x)$ differisce dal suo valore asintotico di una quantità $\gg KT$ (poiché $\Delta\phi \sim E_g \gg KT$)

Quindi: $\begin{cases} n_n \ll N_d \\ p_p \ll N_a \end{cases}$ $\qquad \rho(x) \sim e[N_d(x) - N_a(x)]$

‼ Questa è detta "REGIONE DI SVUOTAMENTO" ed è caratterizzata dal fatto che non ci sono abbastanza portatori di carica che annullino le cariche delle impurezze.



- Vediamo cosa succede se applichiamo un POTENZIALE V al semiconduttore:

Abbiamo visto che, a $V = 0$, si crea nei pressi della giunzione una regione di svuotamento.

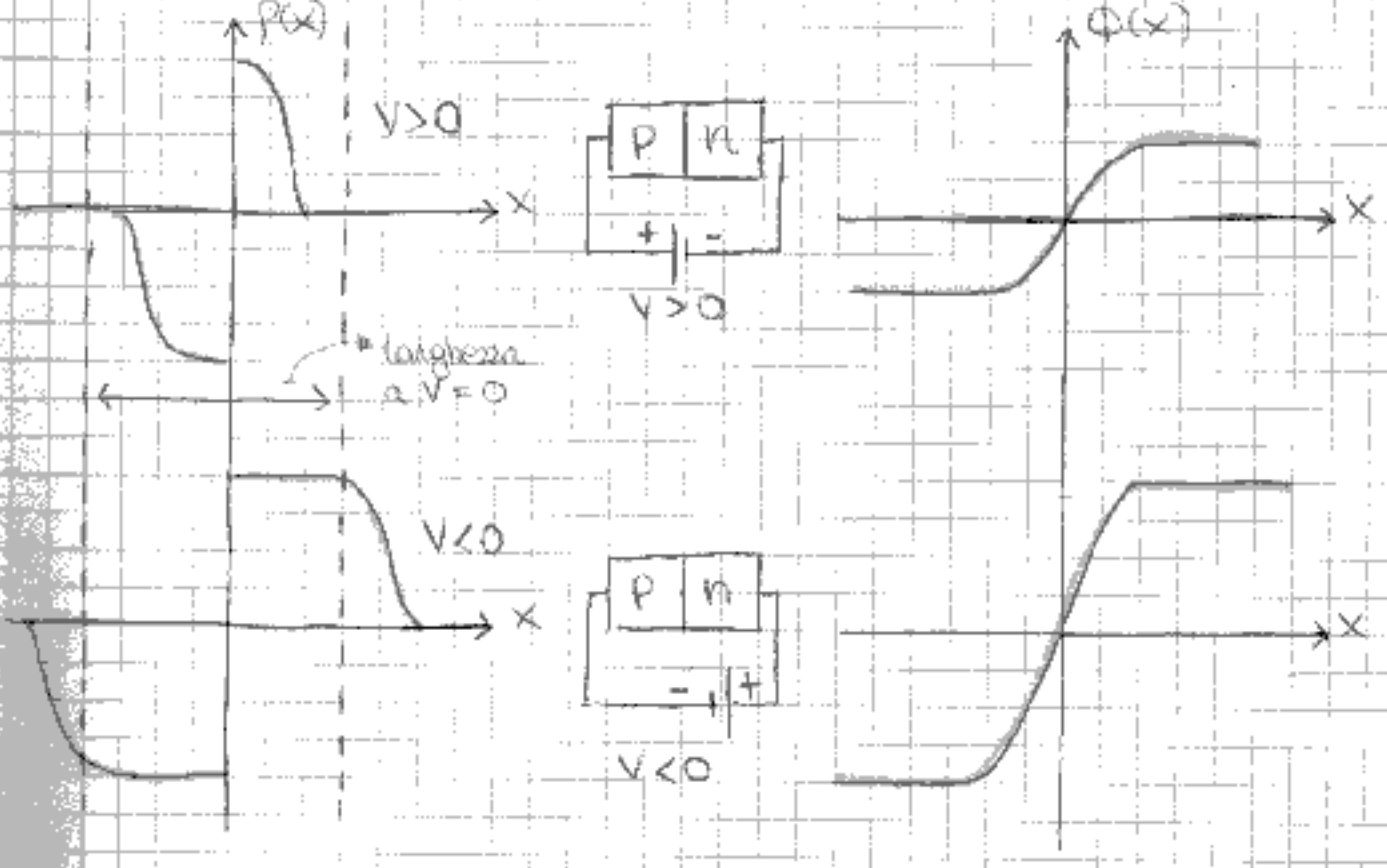
↳ questa può essere interpretata come una resistenza elettrica maggiore che nel resto del semiconduttore.

Quando applico $V \neq 0$, chi ne risente di più è proprio questa zona con maggiore resistenza

↳ ci aspettiamo che $\phi(x)$ vari in modo apprezzabile solo nella regione di svuotamento:

$$\Delta\phi = \Delta\phi_0 - V$$

↳ come conseguenza, la regione di svuotamento viene allargata o ristretta in base al segno di V



- Vediamo come la corrente che passa attraverso la giunzione dipende da V:

▸ $V = 0$: non c'è corrente, o meglio, le cariche passano attraverso, ma tante ne entrano quante ne escono, sia per elettroni che per buche. Al netto:

$$j_{elettroni} = j_{buche} = 0$$

▸ $V \neq 0$: se tra gli elettroni in banda di conduzione ce n'è qualcuno che viene dalla banda di valenza, questo ha lasciato una buca in banda di valenza che risente del potenziale V e viene spinta dall'altra parte della giunzione.

→

↳ D'altra parte, le buche a sinistra non riescono a tornare a destra, perché dovrebbero superare una barriera di potenziale.

↳ si ha una corrente non nulla

Chiamiamo J_{gen} la corrente che si genera con l'eccitazione di elettroni in banda di conduzione e dalle conseguenti buche in banda di valenza.

↦ J_{gen} dipende poco da V, perché basta anche solo un piccolo campo per spostare le buche

Chiamiamo J_{rec} la corrente di ricombinazione, ovvero delle buche che tornano al proprio posto.

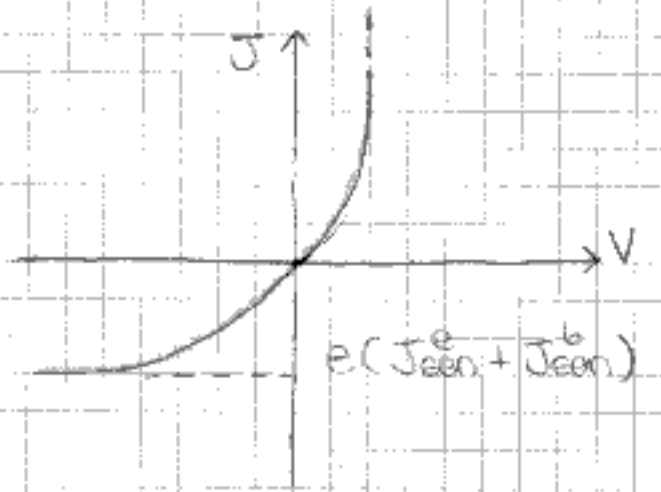
↦ J_{rec} dipende molto da V, le buche devono saltare la barriera di potenziale: più V è alta, più la corrente sarà piccola

↳ $J_{rec} \propto e^{-e\Delta\phi/KT} \propto \underline{e^{-e\Delta\phi^0/KT}\, e^{eV/KT}} = \underline{J_{gen}\, e^{eV/KT}}$

Quando $\underline{V=0}$:

$$\underline{J_{rec} = J_{gen}} \quad \text{(l'esponenziale fa 1)}$$

La corrente totale a $V \neq 0$ sarà:

$$\begin{cases} J_{totale} = J_{rec} - J_{gen} = J_{gen}\left(e^{eV/KT} - 1\right) \\ J_{elettr} = \text{analoga} \end{cases}$$

da cui: $$\boxed{J^{tot}} = e\left(J_{gen}^{e} + J_{gen}^{b}\right)\left(e^{eV/KT} - 1\right)$$ ◀ !